

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Н. П. Иванова, И. А. Великанова, П. Б. Кубрак**

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

**Электронный конспект лекций  
для студентов специальности 1-48 01 04  
«Технология электрохимических производств»**

Минск 2011

УДК 544.653.1(075.8)(0.034.44)

ББК 24.57я73

И21

Рассмотрен и рекомендован к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры химии

УО «Белорусский государственный аграрный технический университет»

*И. Б. Бутылина;*

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

*А. Н. Третьяк*

**Иванова, Н. П.**

И21 Электрохимический синтез : электронный конспект лекций для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. П. Иванова, И. А. Великанова, П. Б. Кубрак. – Минск : БГТУ, 2011. – 111 с.

Содержит тексты лекций по разделу «Электрохимический синтез» дисциплины «Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия». Рассмотрены электрохимические методы получения водорода, хлора, кислородсодержащих соединений хлора, пероксида водорода и пероксодисерной кислоты, диоксида марганца, перманганата калия и ряда органических соединений, приведены основные технологические параметры данных процессов.

УДК 544.653.1(075.8)(0.034.44)

ББК 24.57я73

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2011

© Иванова Н. П., Великанова И. А.,  
Кубрак П. Б., 2011

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы широко используются в синтезе химических продуктов, таких как водород, хлор, кислородсодержащие соединения хлора, пероксид водорода и пероксодисерная кислота, диоксид марганца, перманганат калия, некоторые органические вещества. Для производства указанных химических соединений часто целесообразно применять именно электрохимические способы, т. к. по технико-экономическим показателям они превосходят традиционные химические методы.

В пособии изложены теоретические основы электрохимических процессов, используемых в синтезе неорганических и органических веществ, приведены сведения об электродных материалах, диафрагмах и мембранах.

Использование современных электродных материалов, обеспечивающих стабильное проведение электрохимических процессов в течение длительного времени, а также обладающих селективными свойствами, позволяет получать целевые продукты с высоким выходом. Оптимальный подбор основных технологических параметров обеспечивает получение целевых продуктов с заданными свойствами при минимально возможных удельных затратах электроэнергии.

Электронный конспект лекций по разделу «Электрохимический синтез» дисциплины «Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия» предназначен для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» и может использоваться в современных образовательных технологиях при подготовке специалистов инженерно-технического профиля, специализирующихся на получении неорганических и органических веществ электрохимическими методами.

# 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Основными элементами любой электрохимической системы являются электродные материалы, диафрагмы и мембраны.

**Электрод** – необходимый элемент электрохимической системы, предназначенный как для генерирования электроэнергии, так и для ее потребления с получением определенных продуктов.

**Общие требования к электродным материалам.**

1. Высокая электропроводность (высокая электронная проводимость при практически полном отсутствии ионной составляющей).
2. Высокая каталитическая активность и селективность по отношению к целевому процессу.
3. Высокая механическая прочность.
4. Химическая стойкость к примесям в электролите.
5. Недефицитность.
6. Низкая стоимость.

## 1.1. Катодные материалы

К катодным материалам предъявляют дополнительные требования:

- 1) устойчивость в используемом электролите;
- 2) достаточно отрицательный потенциал разряда молекул растворителя (для водных растворов – потенциал выделения водорода) по сравнению с потенциалом восстановления основного продукта.

В качестве катодных материалов обычно используют металлы, графит, химические соединения – нитриды, карбиды.

В органических растворителях металлы, как правило, устойчивы, а в водных растворах могут корродировать с выделением водорода.

Термодинамическая устойчивость металлов в водных растворах может быть определена с помощью диаграмм Пурбе.

В водных растворах разряд  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) и/или  $H_2O$  сопутствует большинству катодных процессов.

Скорость и механизм выделения  $H_2$  сильно зависят от природы металла.

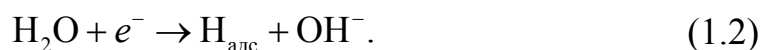
Рассмотрим механизм выделения водорода.

*Первая стадия* – диффузия  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) или  $H_2O$  к поверхности катода протекает без затруднений.

*Вторая стадия* – разряд  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) или  $H_2O$ :



или

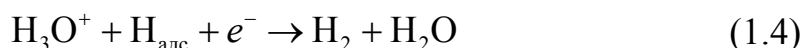


*Третья стадия* – адсорбированные атомы водорода могут удаляться с поверхности электрода тремя путями:

– каталитической рекомбинацией:



– электрохимической десорбцией:



или



– эмиссией (испарением с поверхности в виде свободных атомов:  $\text{H}_{\text{адс}} = \text{H}$ ) с последующей объемной рекомбинацией в молекулы  $\text{H}_2$ .

О каталитической активности металлов в реакции выделения водорода судят по плотности тока обмена  $i_o$  (табл. 1.1). Плотность тока обмена зависит от значения энергии связи  $\text{Me}-\text{H}$ : чем оно выше, тем больше металл катализирует процесс выделения водорода и тем меньше на нем перенапряжение. Природа лимитирующей стадии определяет различие в перенапряжении выделения водорода  $\eta_{\text{H}_2}$  и механизме каталитических реакций на металлах. О перенапряжении выделения водорода  $\eta_{\text{H}_2}$  можно судить по тафельским коэффициентам  $a$  и  $b$ .

Таблица 1.1

**Значения плотностей токов обмена  $i_o$  и коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля для катодного выделения водорода в кислых растворах**

Металл	$i_o, \text{A}/\text{cm}^2$	$a, \text{В}$	$b, \text{В}$
Pt	5,00	0,10	0,03
Ni	0,06	0,60	0,10
Fe	0,016	0,70	0,12
Ti	$1 \cdot 10^{-3}$	0,97	0,12
Hg	$1 \cdot 10^{-8}$	1,41	0,14
Pb	$2 \cdot 10^{-9}$	1,53	0,12

В зависимости от  $\eta_{\text{H}_2}$  металлы делят на три группы:

• *1-я группа* – металлы с высоким  $\eta_{\text{H}_2}$ : Hg, Pb, Cd, Zn, Sn, ZrN; углеродные материалы. Замедлена стадия разряда  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}$ );

- *2-я группа* – металлы с низким  $\eta_{\text{H}_2}$  и высокой каталитической активностью: Pt, Pd. Лимитирует стадия рекомбинации  $\text{H}_{\text{адс}}$ ;

- *3-я группа* – металлы со средним  $\eta_{\text{H}_2}$ : Fe, Co, Ni, Ag, Cu, Ti, Zr, Nb, Ta. Скорость реакции выделения водорода может лимитироваться несколькими стадиями, в зависимости от области поляризации и состояния поверхности электрода.

### 1.1.1. Катодные материалы при электрохимическом восстановлении органических соединений

При электрохимическом восстановлении органических соединений особенно ярко проявляется связь между природой замедленной стадии выделения водорода и механизмом каталитических процессов, протекающих с участием водорода.

По механизму гидрирования металлы разделены на две группы:

- *1-я группа* – Pt, Pd, Ni, Fe, W и другие металлы с низким перенапряжением выделения водорода. В процессе выделения водорода на этих металлах замедленной является стадия рекомбинации атомов водорода. Это переходные *d*-элементы, характеризующиеся наличием неспаренных *d*-электронов в электронных оболочках, что способствует разряду ионов водорода. Возникающая связь между *s*-электроном водорода и свободной *d*-орбиталью металла затрудняет рекомбинацию атомов, создавая слой адсорбированного атомарного водорода, который и является гидрирующим агентом на этих металлах. На них легко идет восстановление неполярных кратных связей  $\text{>C}=\text{C}<$  и  $\text{—C}\equiv\text{C—}$ ;

- *2-я группа* – Hg, Pb, Zn, Cd и другие металлы с высоким перенапряжением выделения водорода, на которых кинетику выделения водорода определяет замедленный разряд ионов водорода. Это *sp*-элементы, у которых нет неспаренных *d*-электронов, в результате чего затруднен акт разряда ионов водорода. Так как на поверхности этих металлов концентрация атомарного водорода незначительна, то восстановление органических веществ атомарным водородом маловероятно и будет протекать преимущественно в результате электрохимического процесса. На этих металлах с высоким выходом идет восстановление полярных групп – карбонильных, нитрогрупп.

Процесс восстановления органических молекул (А) на катодах 1-й группы представлен на рис. 1.1.

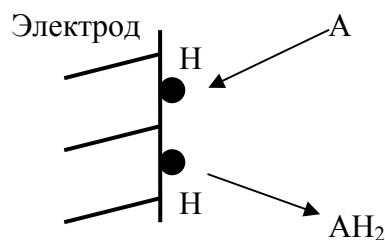


Рис. 1.1. Процесс катодного восстановления органических молекул

Этот процесс протекает в две стадии.

*Первая стадия:*



или



*Вторая стадия (химическая):*

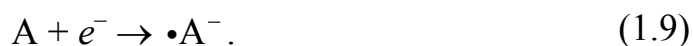


Скорость процесса лимитируется химической стадией восстановления органической молекулы хемосорбированным водородом. Плотность тока не будет зависеть от концентрации органического вещества в электролите.

Такие же закономерности наблюдаются при использовании так называемых «переносчиков» водорода – каталитических добавок в электролит ионов металлов переменной валентности (V, Cr, Ce и др.). Эти добавки используют в тех случаях, когда электродный процесс восстановления органического соединения требует большего перенапряжения, чем восстановление иона металла. В то же время восстановление органического вещества протекает без затруднения в объеме электролита за счет окисления иона металла. В этом случае кинетика суммарного процесса будет определяться замедленностью процесса восстановления ионов металла и не должна зависеть от концентрации органического вещества.

Если в органической молекуле ненасыщенного соединения присутствуют сильные электроноакцепторные группы, происходит поляризация кратных связей. Такие соединения восстанавливаются как электрокаталитически, так и электрохимически на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода. В этом случае органическое вещество непосредственно участвует в разряде на поверхности электрода. Процесс протекает в две стадии.

*Первая стадия* – образование анион-радикала:



*Вторая стадия* – нейтрализация анион-радикала с образованием гидрированного радикала:



Радикалы легко могут восстанавливаться до аниона, нейтрализация которого дает гидрированный продукт  $AN_2$ :



Скорости ионных реакций в растворе обычно высоки, поэтому кинетика суммарного процесса определяется замедленностью первой стадии разряда органического вещества.

При этом плотность тока не зависит от рН электролита, но зависит от потенциала катода и концентрации органического вещества на поверхности электрода.

Чем труднее восстанавливается молекула, тем более электроотрицателен потенциал катода. В этом случае необходимо выбирать катод с высоким перенапряжением выделения водорода, иначе с восстановлением органического вещества будет выделяться водород, что уменьшит выход по току целевого продукта.

Потенциал катода влияет на заряд поверхности катода, ухудшает условия адсорбции органического вещества. Органические вещества в большинстве случаев малополярны и лучше адсорбируются на незаряженной поверхности в области потенциала нулевого заряда.

Область адсорбции неорганических веществ определяется зарядом восстанавливаемого иона.

Учет влияния заряда поверхности электрода на направление и скорость катодного процесса особенно важен для реакции гидродимеризации.

### **1.1.2. Изменение состояния поверхности катодов**

При катодной поляризации металлы претерпевают значительные изменения из-за наводороживания и внедрения атомов металлов, образующихся при разряде катионов фонового электролита.

Известно, что *p*- и *sp*-металлы плохо растворяют водород и при электролизе не наводороживаются, а *d*-металлы обладают большим сродством к водороду и поглощают его при катодной поляризации



(особенно *d*-металлы IV и V групп периодической системы – Ti, Zr, Nb, Ta, Pd). Перед поглощением водорода происходит его активированная адсорбция, в результате которой молекулы диссоциируют на атомы, и водород в виде атомов диффундирует в металле. Скорость диффузии зависит от концентрации водорода, адсорбированного на поверхности.

Наводороживание зависит от температуры, времени поляризации, состава электролита. При поляризации кислых электролитов Ti и Fe поглощают водород больше, чем при электролизе щелочных растворов. Присутствие в электролите силанов, сульфоксидов, хроматов снижает поглощение водорода металлами. Сероводород, фосфин, соединения мышьяка, селена, теллура, сурьмы являются промоторами наводороживания, т. к. затрудняют рекомбинацию атомов водорода и удаление его с поверхности.

При разряде на катоде может идти также восстановление катионов фонового электролита, если потенциал катода достиг необходимого для этого значения. Атом металла внедряется в кристаллическую решетку металлического катода, образуя твердые растворы или интерметаллические соединения. Кроме щелочных и щелочно-земельных металлов могут внедряться В, Cd, Tl, Si, Pb, Sn, Mn.

При образовании поверхностных интерметаллических соединений меняются электрохимические свойства металлов. Внедрение щелочных металлов приводит к смещению потенциала нулевого заряда в область отрицательных потенциалов, а также влияет на перенапряжение выделения водорода.

Так как внедрение сопровождается обратным процессом – ионизацией атомов щелочных металлов, кристаллическая решетка на поверхности катода обогащается вакансиями. При продолжительной поляризации это вызывает разрыхление катода. Поэтому срок службы катодов при электрохимическом синтезе ограничен.

### **1.1.3. Катоды – металлы с высоким перенапряжением выделения водорода**

Выделение водорода на Hg, Pb, Cd, Zn, Sn идет при значительно более отрицательном потенциале, что делает возможным восстановление трудновосстанавливаемых органических и неорганических соединений, аммония.

Для этих металлов не характерно наводороживание. Слабая связь Me–H и способность ускорять процесс рекомбинации адсорбированных атомов водорода обуславливают незначительную адсорбцию

водорода и диффузию в объем. Зато на этих металлах легко идет процесс разряда катионов, при этом меняются свойства катода: увеличивается перенапряжение выделения водорода, потенциал нулевого заряда смещается в отрицательную сторону.

На рис. 1.2 показан рост перенапряжения выделения водорода на свинцовом катоде при катодной поляризации в 1М растворе NaOH при постоянной плотности тока  $30 \text{ A/m}^2$ .

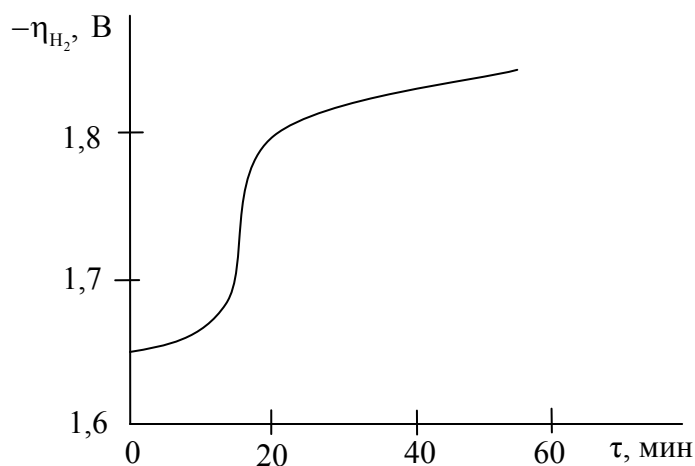


Рис. 1.2. Рост перенапряжения выделения водорода на свинце при катодной поляризации в 1М растворе NaOH

Особое место занимает ртуть, т. к. обладает очень высоким перенапряжением выделения водорода ( $\eta_{\text{H}_2} = 1,41 + 0,114 \lg i$ ) и способностью образовывать соединения с металлами (амальгамы), что позволяет получать на ртути электроотрицательные металлы и восстанавливать органические соединения.

Ртуть имеет следующие достоинства.

1. Хорошая воспроизводимость поверхности и возможность снижения диффузионных ограничений за счет перемешивания.

2. Восстановление органических соединений идет в условиях их максимальной адсорбции, т. к. потенциал нулевого заряда при образовании амальгам смещается в область от  $-1,7$  до  $-2,0$  В. Это приводит к образованию гидродимеров с высоким выходом по току.

Интерметаллические соединения свинца и цинка образуются при низких катодных потенциалах (например, калий внедряется в цинк в концентрированном растворе KOH уже при равновесном потенциале). Установлено, что продукты катодного внедрения щелочных металлов вступают в химическое взаимодействие с органическими молекулами и восстанавливают их подобно тому, как это происходит на амальгамах.

#### 1.1.4. Катоды – металлы со средним перенапряжением выделения водорода

Выделение водорода на *d*-металлах IV и V групп периодической системы (Ti, Zr, Nb, Ta и др.), за исключением платиноидов, протекает на покрывающих поверхность оксидных пленках. Значение перенапряжения выделения водорода на этих металлах зависит от полупроводниковых и электрокаталитических свойств оксидных пленок. Значение тафелевского коэффициента *b* на этих металлах составляет 110–130 мВ. При продолжительной поляризации происходит наводороживание металлов, при этом перенапряжение выделения водорода уменьшается (рис. 1.3), что характерно для металлов с замедленной электрохимической десорбцией.

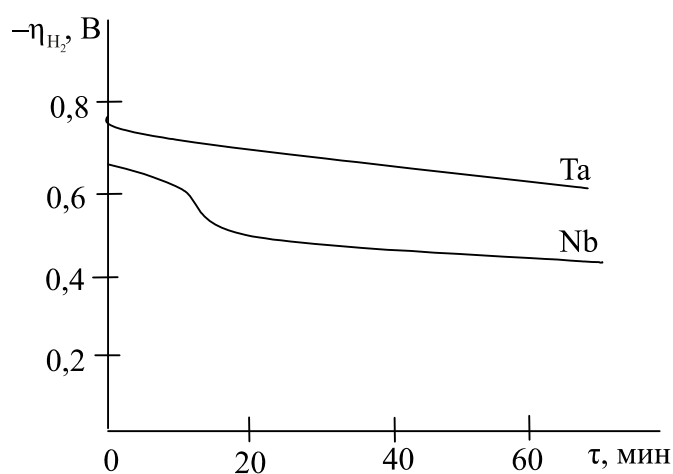


Рис. 1.3. Зависимость перенапряжения выделения водорода от продолжительности поляризации при плотности тока  $100 \text{ А/м}^2$  в 1М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Эти металлы имеют высокую коррозионную стойкость, но низкую механическую прочность при наводороживании.

Тантал и ниобий предложено использовать в качестве катодов при электролизе растворов, содержащих окислители (например, персульфат аммония), восстановления которых нужно избежать. Катоды для этого необходимо предварительно анодно поляризовать короткими импульсами с целью образования оксидной пленки. На этой пленке водород выделяется со 100%-ным выходом по току, а ион  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  не восстанавливается.

Катодное внедрение щелочных металлов для Ti, Zr, Ta не характерно, что связано, вероятно, с наличием на поверхности оксидной пленки.

В промышленности широко используются другие металлы этой группы – железо и его сплавы, никель, медь. Эти металлы устойчивы при катодной поляризации в щелочных и нейтральных средах. При электролизе в кислых растворах в отсутствие катодной поляризации возможно их растворение и разрушение.

В синтезе органических соединений применяют никель и медь.

Стальные катоды используются в производстве неорганических продуктов (водорода и кислорода, хлора и щелочи, гипохлоритов, хлоратов).

Для снижения катодного потенциала (что уменьшает напряжение на электролизере и удельные энергозатраты) используют следующие способы.

1. Развитие поверхности катода, что снижает истинную плотность тока по сравнению с габаритной и уменьшает поляризацию.

2. Активирование катода металлами и сплавами с низким перенапряжением выделения водорода.

Например, для железа используют покрытие из никеля, кобальта, молибдена, различных сплавов.

Для снижения перенапряжения выделения водорода возможно одновременное использование двух указанных способов. На катод наносится покрытие из смеси активного металла (Ni, Co, Fe) с неактивным (Al, Zn, Sn), который затем выщелачивается или растворяется в кислом растворе. Это создает развитую и каталитически активную поверхность с низким перенапряжением выделения водорода.

Например, на стальную сетку наносят сплав Fe–Ni–P, затем выщелачивают железо. Образующийся скелетный никель содержит 3% железа и 6% фосфора. Такой катод используется в диафрагменном хлорном электролизере для процесса выделения водорода. При плотности тока  $2 \text{ кА/м}^2$  перенапряжение выделения водорода составляет примерно 40–60 мВ, что на 315–355 мВ ниже, чем на обычных катодах.

#### **1.1.5. Катоды – металлы с низким перенапряжением выделения водорода**

Катоды – металлы с низким перенапряжением выделения водорода используются, если целевым катодным продуктом является водород, а анодными – хлор и хлорсодержащие окислители. В этом случае снижается расход электроэнергии.

Самое низкое перенапряжение выделения водорода имеет платина (табл. 1.2). По экономическим соображениям на практике используют стальные катоды с тонким слоем плазменно напыленной платины

или покрытые никелем или кобальтом, а также скелетные катодные материалы с развитой поверхностью.

Таблица 1.2

**Перенапряжение выделения водорода на различных электродных материалах**

Материал	$\eta_{H_2}$ , В, при $i = 100 \text{ А/м}^2$
Ni	0,36
Fe-Co	0,20
Fe-Ni	0,16
Сталь + 5% Ni	0,11
Платинированная Pt	0,01

В металлах этой группы выделяющийся атомарный водород Н поглощается металлом в результате ионизации:  $H \leftrightarrow H^+ + e^-$  и внедрения  $H^+$  в кристаллическую решетку с образованием гидридов и твердых растворов внедрения.

Наводороживание постепенно разрушает стальные катоды и увеличивает перенапряжение выделения водорода и электросопротивление металла. Есть сведения о появлении на поверхности Fe при электролизе в щелочных растворах пленки железной черни, что объясняют образованием интерметаллических соединений вследствие внедрения H.

### 1.1.6. Углеродистые катоды

Перенапряжение выделения водорода на графите достаточно велико и зависит от состояния исходной шихты, степени графитизации (чем она больше, тем упорядоченнее структура, выше электропроводность и перенапряжение выделения водорода), пористости.

При низких плотностях тока в катодном процессе участвует вся поверхность электрода, включая внутреннюю поверхность пор. Потенциал катода в этом случае ниже, чем на гладких катодах, т. к. истинная плотность тока низкая.

При высоких плотностях тока поры частично заполняются водородом, в результате рабочая поверхность уменьшается, и истинная плотность тока резко возрастает.

Графит – пористый материал, и поэтому обладает высокой адсорбционной способностью. В результате побочного процесса окисления графита увеличивается его истинная удельная поверхность, что приводит к увеличению его адсорбционной способности. Природа поверхности графита может изменяться в результате образования на ней гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и перекисных групп.

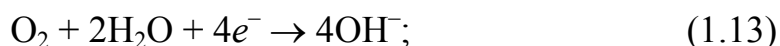
Для снижения перенапряжения выделения водорода на графите предлагается легирование металлами с низким перенапряжением выделения водорода путем введения в исходную шихту оксидов этих металлов (5% оксидов железа и титана).

Для увеличения перенапряжения выделения водорода на поверхность графита осаждают металлы с высоким перенапряжением выделения водорода (Pb, Zn, Sn) или амальгамируют поверхность ртутью.

### 1.1.7. Газодиффузионные катоды

Применение газодиффузионных катодов позволяет реакцию выделения водорода заменить реакцией восстановления растворенного в электролите кислорода. При этом потенциал катода (Ni) в щелочном растворе уменьшается на 1,0–1,2 В, что соответствует экономии электроэнергии на 40–60%.

Восстановление кислорода – сложный многоэлектронный процесс. Для щелочного раствора он может быть записан в виде схемы:



На платиновых металлах, никеле и серебре процесс восстановления кислорода идет до образования  $\text{H}_2\text{O}$ . На углеродных материалах, отличающихся малым сродством к кислороду, кислород адсорбируется без разрыва связи O–O, и реакция идет через образование  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Добавки оксидов, катализирующие распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ускоряют катодный процесс.

Газодиффузионный катод двухслойный. Он состоит из слоя крупнопористого гидрофобного материала, сообщающегося с газовой фазой, и гидрофильного слоя с более мелкими порами, заполненными электролитом. В так называемом запорном слое осуществляется контакт трех фаз: электрод – электролит – газ. Для поддержания равновесия и предотвращения поступления в электролит газа в виде пузырьков нужно, чтобы капиллярное гидростатическое давление уравновешивало давление газа. Чем выше дисперсность катализатора и пор, тем выше электрохимические характеристики газодиффузионного катода. Для гидрофобизации крупнопористого слоя используется политетрафторэтилен (ПТФЭ).

### 1.1.8. Катоды, ингибирующие электровосстановление анодных продуктов

В ряде электрохимических производств с использованием электролизеров без разделения анодного и катодного пространства суще-

ствует проблема предотвращения восстановления на катоде продуктов анодного окисления без применения диафрагм.

Например, при использовании электродов из графита и платины выход целевого продукта при электрохимическом получении гипохлорита очень низкий (табл. 1.3) в результате его катодного восстановления:

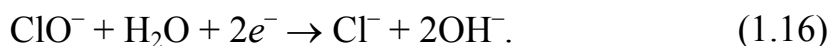


Таблица 1.3

**Влияние материала катода на расход электроэнергии при электрохимическом получении гипохлорита натрия**

Материал катода	$U$ , В	Восстановление $\text{ClO}^-$ на катоде, %	$W$ , кВт · ч/кг $\text{NaClO}$
Графит	4,8	50	12,88
Платина	4,4	39	22,16
Нержавеющая сталь	4,5	4	9,22
Ионитовый катод в Н-форме	5,1	4	18,90
Ионитовый катод в Na-форме	5,2	4	6,84

Для уменьшения катодного восстановления целевого продукта в электролит обычно добавляют соли  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , которые его загрязняют. Поэтому разработаны катодные материалы, ингибирующие электровосстановление анодных продуктов и позволяющие не добавлять соли.

Механизм их действия следующий.

1. Материал катода ингибирует реакцию восстановления. Это катоды из  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или катоды с основой из вентильного металла с покрытием из оксидов Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, Cr, Mo, W (низкое перенапряжение выделения водорода).

2. Пористая пленка, которой покрыт катод, препятствует подходу продуктов окисления к поверхности и их разряду. Данные катоды получают распылением на электропроводную основу пленки из неэлектропроводного материала толщиной  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  мкм с пористостью 85%. Таким материалом может быть ПТФЭ, оксиды Ti, Nb, Hf.

В ионоселективных катодах роль такой пленки играет катионитовая мембрана. Например, при электрохимическом синтезе гипохлорита натрия использование катода, покрытого катионитом марки КУ-2 в Na-форме, позволяет существенно снизить потери продукта (табл. 1.3). Выход по току гипохлорита натрия увеличивается до 64%, а концентрация увеличивается в 1,5–4,0 раза.

## 1.2. Анодные материалы

При электрохимическом получении продуктов применяют два типа анодов: растворимые и нерастворимые.

Процессы с растворимыми анодами используются для синтеза металлоорганических соединений, а также в получении перманганата калия.

Наиболее сложной является проблема создания нерастворимых анодов.

Кроме общих требований, предъявляемых к электродам, нерастворимые аноды должны сохранять свои свойства при высоких положительных анодных потенциалах и в агрессивных средах, обладать стабильностью характеристик во времени.

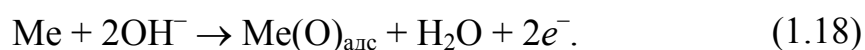
При анодной поляризации в кислородсодержащих средах на аноде выделяется кислород, который взаимодействует с металлом. Образующаяся оксидная пленка предохраняет некоторые металлы от дальнейшего окисления, что сохраняет стабильность их свойств при электролизе.

От состояния поверхностной оксидной пленки зависят электрохимическая активность и стабильность анодов; кинетика, механизм и направление анодной реакции.

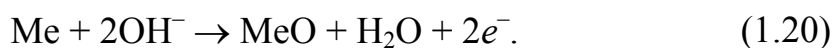
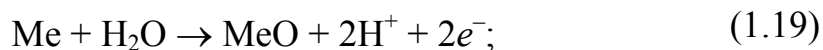
В качестве анодных материалов в кислых средах используются оксиды металлов платиновой группы,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , а в щелочных средах – Fe, Co, Ni, графит, металлы платиновой группы.

Процессы, протекающие на поверхности металла при анодной поляризации, состоят из нескольких возможных стадий.

*Первая стадия* – хемосорбция кислорода в растворах, не содержащих свободного кислорода, за счет молекул  $\text{H}_2\text{O}$  или ионов  $\text{OH}^-$ :

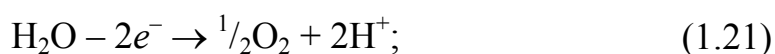


*Вторая стадия* – электрохимическое образование поверхностного оксида:

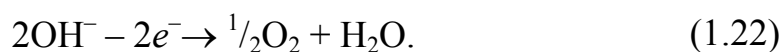


Термодинамическое образование оксидов в щелочных растворах идет с большим выигрышем энергии, чем в кислых.

*Третья стадия* – выделение кислорода за счет разряда молекул  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ :







Для *активных металлов* равновесные потенциалы протекающих процессов можно расположить в ряд:

$$E_{\text{иониз}}^{\text{p}} < E_{\text{хем}}^{\text{p}} < E_{\text{MeO}}^{\text{p}} < E_{\text{O}_2}^{\text{p}}.$$

При потенциале ионизации  $E_{\text{иониз}}^{\text{p}}$  поверхность металла свободна от хемосорбированного кислорода и оксидной пленки, при этом анодная поляризация вызывает растворение металла. При достижении потенциала хемосорбции  $E_{\text{хем}}^{\text{p}}$  начинается процесс хемосорбции: адсорбированный кислород блокирует поверхностные атомы металла, изменяет строение двойного электрического слоя (ДЭС), снижает скорость перехода ионов в раствор. При потенциале  $E_{\text{MeO}}^{\text{p}}$  на поверхности металла начинается образование фазового оксида, металл переходит в пассивное состояние. При потенциалах положительнее  $E_{\text{MeO}}^{\text{p}}$  процессом, обеспечивающим протекание тока, становится выделение  $\text{O}_2$  (при потенциале  $E_{\text{O}_2}^{\text{p}}$ ).

Оксидные пленки на *вентильных металлах* (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al) обладают высоким сопротивлением анодному току. «Запирание» тока при анодной поляризации происходит вследствие обеднения слоя оксида (полупроводник *n*-типа) основными носителями заряда – электронами. Растущие при анодной поляризации на этих металлах плотные аморфные пленки изолируют металл от электролита, препятствуя его растворению.

В случае *металлов платиновой группы* последовательность равновесных потенциалов отдельных стадий анодного окисления следующая:

$$E_{\text{хем}}^{\text{p}} < E_{\text{MeO}}^{\text{p}} < E_{\text{иониз}}^{\text{p}} < E_{\text{O}_2}^{\text{p}}.$$

Потенциал ионизации металлов сильно сдвинут в положительную область, поэтому их растворение в отсутствие хлорид- и бромид-ионов должно идти в пассивной области с малой скоростью. Электрохимический синтез продуктов на этих металлах может идти при очень высоких анодных потенциалах.

### 1.2.1. Нерастворимые аноды

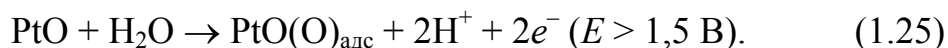
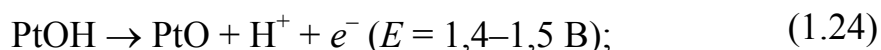
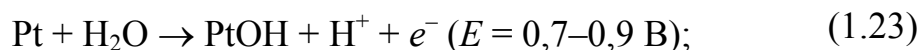
Оксиды, покрывающие поверхность анодно поляризованного металла, являются нестехиометрическими соединениями переменного состава с дефицитом по кислороду ( $\text{MeO}_{1-x}$ ) или металлу ( $\text{Me}_{1-x}\text{O}$ ).

Оксиды типа  $\text{MeO}_{1-x}$  ( $\text{AgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) с дефицитом по кислороду имеют вакансии в анионной подрешетке или избыточные ионы  $\text{Me}^{z+}$  в междоузлиях. Эти оксиды являются полупроводниками  $n$ -типа с электронной проводимостью.

Оксиды типа  $\text{Me}_{1-x}\text{O}$  ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ) дефицитны по металлу. Дефектами кристаллической решетки являются избыточные анионы  $\text{O}^{2-}$ , которые находятся в междоузлиях, или вакансии в катионной подрешетке. Оксиды  $\text{Me}_{1-x}\text{O}$  имеют дырочную проводимость, являются полупроводниками  $p$ -типа.

### 1.2.2. Аноды на основе платины и ее сплавов

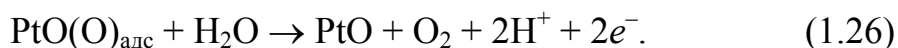
Устойчивость платины при анодной поляризации обусловлена свойствами оксидов, образующихся на ее поверхности:



$\text{PtO}$  –  $\beta$ -оксид – полупроводник  $p$ -типа с низкой электропроводностью.

$\text{PtO(O)}_{\text{адс}} = \text{PtO}_2$  –  $\alpha$ -оксид – полупроводник  $n$ -типа с высокой электропроводностью. Содержит лабильный кислород. Определяет электрохимические, адсорбционные и каталитические свойства электрода.

Кислород выделяется на платине с большим перенапряжением с участием  $\alpha$ -оксида  $\text{PtO(O)}_{\text{адс}}$ :

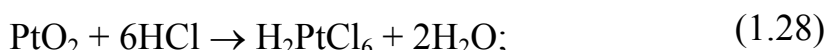
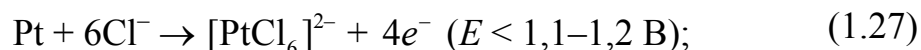


В то же время  $\beta$ -оксид, находящийся под слоем  $\alpha$ -оксида непосредственно на поверхности платины, в выделении кислорода участия не принимает.

При  $E > 2,7-2,8$  В образуется  $\text{PtO}_3$ .

Сложный характер процессов при анодной поляризации платинового электрода в 6 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  показан на рис. 1.4.

Платина сильно корродирует при анодной поляризации в кислых средах, содержащих  $\text{Cl}^-$ :



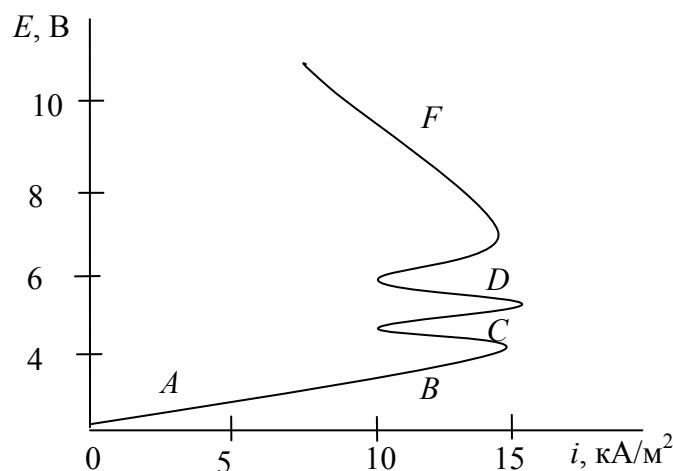


Рис. 1.4. Поляризационная кривая выделения кислорода на платиновом аноде:  
*A* – выделение кислорода по реакции (1.26);  
*B* – образование пероксодисерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;  
*C* – образование  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  замедляется, начинается выделение озона;  
*D* – образование  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  прекращается, идет ее анодное разрушение с образованием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выделение  $\text{O}_3$ . При  $E > 7,5\text{--}8,5$  В происходит торможение выделения озона; *F* – выделение кислорода

Коррозионную стойкость платины повышают путем введения в ее состав легирующей добавки – иридия.

Недостаток платиновых анодов – их высокая стоимость.

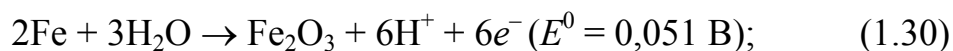
С целью уменьшения расхода благородного металла предлагают использовать следующие материалы:

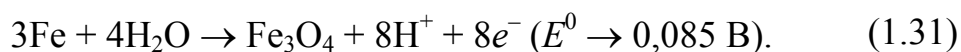
- Ti с покрытием из платины (ПТА);
- сплавы Ti, Ta, Nb, Zn, Sn с металлами платиновой группы;
- интерметаллические соединения Ni с Ti, Nb;
- легированные металлами платиновой группы Ti, Nb, Ta.

Аноды из платины и ее сплавов применяют при высоких анодных потенциалах для синтеза гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, хлорной кислоты, пероксодисерной кислоты, пероксобората натрия, органических веществ.

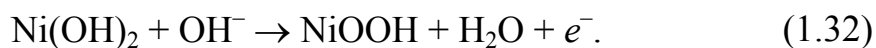
### 1.2.3. Аноды на основе железа и никеля

Железо и никель являются активными металлами ( $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$  В;  $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25$  В), обладают большим сродством к кислороду. При потенциалах около 0,051 и 0,085 В на железе образуются фазовые оксиды:

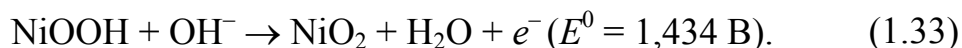




При  $E^0 = 0,1 \text{ В}$  на никеле адсорбируется кислород, при  $E^0 \approx 0,2-0,9 \text{ В}$  образуются фазовые слои гидроксида никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . При более положительных потенциалах происходит процесс окисления гидроксида никеля:



По мере обогащения поверхностного слоя  $\text{NiOOH}$  происходит дальнейшее окисление до диоксида никеля:



При образовании на поверхности фазовых слоев оксидов металлы переходят в пассивное состояние.

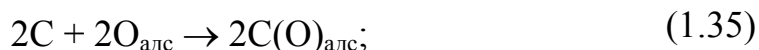
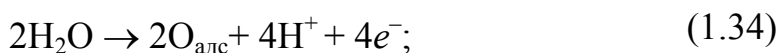
При  $E^0 > 1,5 \text{ В}$  основной процесс на железе и никеле – выделение кислорода.

Аноды на основе Fe и Ni используются в щелочных растворах с целью получения водорода и кислорода.

#### 1.2.4. Углеродсодержащие материалы

В результате эксплуатации углеродные материалы подвержены химическому и механическому износу.

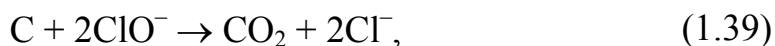
*Химический износ* вызван взаимодействием углерода с окислителями, например кислородом:



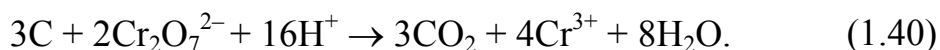
хлоратом:



гипохлоритом:



бихроматом:



*Механический износ* обусловлен протеканием процессов окисления углерода в порах анода, что нарушает связь между отдельными зернами графита и способствует механическому осыпанию электрода.

Для уменьшения механического износа графитовый анод пропитывают растворами льняного масла или таловой олифой в тетрахлориде углерода. В результате объемная пористость анода уменьшается на 30%.

Если требуется надежный контакт трех фаз: твердой (электрод), жидкой (электролит) и газообразной (исходное вещество), то используются пористые графитовые аноды (с объемной пористостью 40–60%).

В качестве беспористого углеродсодержащего материала применяется стеклоуглерод, который имеет высокую химическую стойкость в агрессивных средах, но более низкую проводимость, чем графит. Стеклоуглерод используется для окисления органических соединений при потенциалах, меньших потенциала выделения кислорода.

В табл. 1.4 приведена пористость различных углеродных материалов.

Таблица 1.4

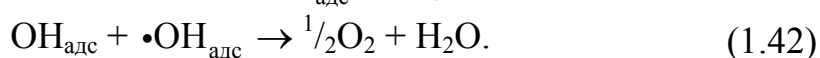
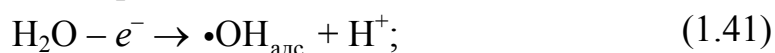
**Пористость углеродных материалов**

Материал	Пористость, %
Обычный графит	≈34
Высокоплотный графит	11
Пирографит	5
Стеклоуглерод	0,35

### 1.2.5. Аноды на основе оксидов металлов

**Аноды из диоксида свинца.** Диоксид свинца – нестехиометрическое соединение переменного состава с дефицитом кислорода  $PbO_{1,95-1,98}$ , полупроводник *n*-типа, обладающий электронной проводимостью, близкой к проводимости металлов. С уменьшением содержания кислорода растет дефектность структуры оксида и повышается его проводимость. Диоксид свинца существует в двух кристаллических формах –  $\alpha$ - $PbO_2$  и  $\beta$ - $PbO_2$ , последний имеет структуру рутила. Часто содержание кислорода в  $\beta$ - $PbO_2$  меньше, чем в  $\alpha$ - $PbO_2$ , поэтому проводимость последнего ниже.

Анод обладает высокой стойкостью при высоких положительных потенциалах. Хлор ( $b = 130$  мВ) и кислород ( $b = 120-140$  мВ в кислой среде,  $b = 79-230$  мВ в щелочной среде) на анодах из диоксида свинца выделяются с большим перенапряжением. Скорость реакции выделения кислорода определяется скоростью разряда молекул воды или гидроксид-ионов с образованием радикалов  $\bullet OH$ , рекомбинация которых протекает с конечной скоростью:



Диоксид свинца химически устойчив в растворах кислот и щелочей.

Для получения диоксида свинца часто используют электрохимические методы осаждения, для чего применяются кислые перхлоратные, сульфаминовые, нитратные или щелочные плюмбитные, тарtratные, этилендиаминтетраацетатные электролиты. Электроосаждение из кислых растворов приводит к образованию на аноде в основном  $\beta$ -модификации, из щелочных –  $\alpha$ -модификации  $PbO_2$ . Условия электроосаждения сильно влияют на свойства осадков диоксида свинца: микротвердость, пористость, хрупкость. Диоксид свинца осаждают на графит, титан и тантал.

В процессе эксплуатации анода  $Ti-PbO_2$  растет толщина оксидной пленки и переходное сопротивление на границе  $Ti - PbO_2$ . Для предотвращения этого явления перед электроосаждением диоксида свинца на титан наносят тонкий слой благородных металлов или их оксидов, смесь оксидов олова и сурьмы.

Аноды из диоксида свинца, осажденного на титановую основу, применяются при электросинтезе кислородных соединений хлора (гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов), пероксодисульфатов, диоксида марганца, в получении озона, а также при регенерации дихромата калия или натрия из растворов сульфата хрома (III).

**Аноды из диоксида марганца.** Диоксид марганца – нестехиометрическое соединение переменного состава с дефицитом кислорода в кристаллической решетке, кристаллизуется в структуре рутила. Полупроводник  $n$ -типа, обладающий достаточно высокой проводимостью, которая зависит от способа его получения и последующей обработки. Состав диоксида марганца, сформированного при  $180^\circ C$ , можно выразить формулой  $MnO_{1,88-1,97}$ , при  $370^\circ C$  –  $MnO_{1,80}$ . Анодная поляризация до потенциала выделения кислорода приводит к увеличению содержания последнего, приближая его к стехиометрическому составу. Снижение числа кислородных вакансий в кристаллической решетке, а вместе с ним числа электронов в зоне проводимости приводит к увеличению сопротивления и потенциала анода из  $MnO_2$ .

На диоксиде марганца перенапряжение хлора невелико и для растворов хлоридов характеризуется тафелевским наклоном 30 мВ, в тех же условиях для кислорода значение тафелевского наклона составляет 125 мВ.

Аноды из диоксида марганца можно применять в гидроэлектрометаллургии, если на аноде происходит выделение кислорода, при синтезе хлоратов и некоторых органических веществ.

Аноды из диоксида марганца получают нанесением на титановую основу  $MnO_2$  электролизом из кислых растворов солей двухвалентного

марганца либо термическим разложением нитрата марганца. При термическом разложении осадки получаются более плотными и менее пористыми. Температура разложения соли влияет на состав осадка и его свойства. Аноды получают также на графитовой основе путем ее пропитки раствором нитрата марганца (II) под действием переменного тока с последующим термическим разложением.

Сложной проблемой при использовании Ti–MnO<sub>2</sub>-анодов является предотвращение возрастания переходного сопротивления между слоем MnO<sub>2</sub> и титановой основой, которое обусловлено окислением титана под слоем диоксида марганца. Анодное окисление металла подложки под оксидным слоем связано с полупроводниковыми свойствами последнего и происходит за счет диффузии кислорода по вакансиям, а также вследствие проникновения электролита через поры и трещины активного слоя к границе MnO<sub>2</sub> с металлом. Снизить действие этих факторов можно получением мелкокристаллических малопористых осадков диоксида марганца либо нанесением на титановую основу защитного неокисляющегося покрытия из платиновых металлов, оксидов олова и сурьмы.

**Аноды из оксидов железа.** Наибольшее распространение из анодов этой группы получили магнетитовые аноды. Магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> представляет собой смешанный оксид железа со структурой обратной шпинели: Fe<sup>3+</sup>[Fe<sup>2+</sup> · Fe<sup>3+</sup>]<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Электропроводность магнетитовых анодов обусловлена переносом электронов между разновалентными ионами, находящимися в одном кристаллографическом положении. Магнетит – полупроводник *n*-типа со стехиометрическим избытком металла в решетке, обладающий электронной проводимостью. Электропроводность магнетита невелика и сильно зависит от соотношения Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Увеличение содержания трехвалентного железа повышает коррозионную стойкость магнетита, но сильно снижает электропроводность. Магнетит более устойчив в щелочных и слабокислых средах.

Существуют различные методы получения магнетитовых анодов: плавление пиритовых огарков в электрической печи при температуре 1600°C, обработка железного или стального электрода водяным паром, прессование порошков оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO с последующим нагреванием. В настоящее время в электрохимических производствах литые магнетитовые аноды не применяются вследствие недостаточной механической прочности магнетита и сложности использования его как конструкционного материала для изготовления анодов. Получили распространение составные аноды, изготавливаемые нанесением активного слоя на металлическую подложку. Недостатком составных

магнетитовых анодов является плохое сцепление активного слоя  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с титаном, приводящее к растрескиванию покрытия и окислению основы.

В качестве анодов на основе оксидов железа используется природный минерал – титаномагнетит  $\text{TiO}_2\text{--FeO--Fe}_3\text{O}_4$ , который имеет большую твердость и хорошую электропроводность. Износ титаномагнетита, например, в производстве гипохлорита натрия в 30 раз меньше, чем графитовых анодов.

На магнетитовых анодах перенапряжение выделения хлора выше, чем на диоксидсвинцовых, диоксидмарганцевых анодах, графите, ОРГА. Магнетит устойчив к одновременному выделению хлора и кислорода.

**Оксиднокобальтовые аноды.** Активной составляющей оксиднокобальтовых анодов является кобальтит кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , имеющий структуру шпинели:  $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}]\text{O}_4$ . Оксид является полупроводником *p*-типа и содержит стехиометрический избыток кислорода, который определяется условиями получения активного слоя, в первую очередь температурой. При анодной поляризации в условиях выделения кислорода нестехиометричность  $\text{Co}_3\text{O}_4$  должна расти, что обуславливает если не увеличение электропроводности оксида, то сохранение ее значения. Этим он выгодно отличается от оксидов с дефицитом кислорода, нестехиометрия и электропроводность которых при поляризации падают. Коррозионная стойкость оксиднокобальтового анода зависит от потенциала и состава раствора.

Оксиднокобальтовые аноды получают термическим разложением нитратов или электрохимически. Условия приготовления оксиднокобальто-титанового анода определяют его стехиометрический состав, каталитическую активность и электропроводность. Оксиднокобальтовые аноды по сравнению с  $\text{PbO}_2$ -,  $\text{MnO}_2$ -,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -анодами обладают довольно низким перенапряжением и высокой селективностью к реакции выделения хлора. Тафелевский наклон для процесса выделения хлора составляет 40 мВ.

Износ оксиднокобальто-титанового анода сильно зависит от pH раствора. При  $\text{pH} < 2$  довольно заметно начинает расти потенциал анода, а вместе с ним и потери активного покрытия. В контакте с титаном оксиднокобальтовое покрытие образует большое переходное сопротивление.

Оксиднокобальтовые аноды используются при получении гипохлорита электролизом морской воды, а также могут применяться в производстве хлора и хлоратов. На этих анодах идет окисление спир-



тов, альдегидов, фенолов, аминов. Поэтому их рекомендуют применять при электрохимической очистке сточных вод от некоторых органических соединений.

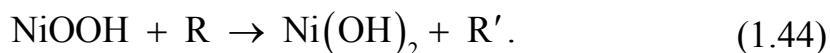
**Оксидноникелевые аноды.** Наиболее устойчивым соединением никеля с кислородом является оксид никеля (II), кристаллизующийся в кубической решетке. Он устойчив при температуре выше 300°C, ниже этой температуры при хранении на воздухе NiO содержит некоторое количество кислорода выше стехиометрического. Закись никеля NiO – полупроводник *p*-типа. Оксид никеля (III) неустойчив при температуре выше 300°C, диоксид никеля NiO<sub>2</sub> очень неустойчив и разлагается уже при 100°C.

Смесь высших оксидов Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO<sub>2</sub> – полупроводник *n*-типа с электронной проводимостью. Используется при синтезе KIO<sub>4</sub>.

Присутствующий гидроксид никеля может окисляться:



Образующийся метагидроксид никеля может восстанавливаться:



Перенапряжение выделения кислорода на оксидах никеля меньше, чем на оксидах железа. Оксидноникелевые аноды обладают устойчивостью в щелочных средах. На них адсорбируются и могут быть окислены многие органические соединения: спирты, альдегиды, сахара.

**Композиционные аноды.** К композиционным относят аноды, активный слой которых состоит из оксидов двух или более металлов. Они получают путем легирования оксида благородного металла, называемого базисным, добавками оксидов других металлов. Компоненты композиции придают активному покрытию определенные свойства. Базисный оксид электрохимически инертен и обеспечивает коррозионную стойкость при анодной поляризации, легирующие добавки повышают электропроводность и каталитическую активность. Лучшими свойствами в качестве легирующих добавок обладают оксиды благородных металлов. При использовании в качестве легирующих добавок оксидов неблагородных металлов состав композиции может быть сложным, т. к. для улучшения характеристик вводятся отдельные компоненты. Активности таких композиций способствует образование обоими видами оксидов одной кристаллохимической системы – смешанных кристаллов, структур шпинели, перовскита.

Несмотря на то что предложено много композиций для изготовления малоизнашиваемых анодов, пока наиболее употребительным в

электрохимических производствах с анодной реакцией выделения хлора остается оксиднорутениево-титановый (ОРТА).

ОРТА состоит из титановой основы, на которую нанесен активный слой, состоящий из диоксида рутения  $\text{RuO}_2$  и диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Диоксид рутения обладает металлической проводимостью и высокой каталитической активностью в анодных реакциях. Диоксид титана – полупроводник *n*-типа, обладает вентильными свойствами и «запирает» ток в положительном направлении, коррозионно стоек в агрессивных средах. Оба диоксида кристаллизуются в структуре рутила с практически совпадающими параметрами кристаллической решетки. Оптимальными по электрокаталитической активности и коррозионной стойкости являются оксиднорутениево-титановые аноды, содержащие 30 мол. %  $\text{RuO}_2$ .

Увеличение количества  $\text{RuO}_2$  в активном слое выше 20–30 мол. % мало влияет на потенциал анода, ток обмена хлорной реакции и электропроводность системы.

ОРТА получают путем термической обработки смеси нитратов рутения и титана, нанесенных на титановую основу. Операция повторяется многократно для получения покрытия необходимой толщины (3–5 мкм). Срок службы анодов составляет 4–5 лет.

По селективности к реакции выделения хлора ОРТА превосходят все известные электродные материалы. Выделение хлора на ОРТА идет с наиболее низким перенапряжением. При низких плотностях тока тафелевские наклоны составляют 30–50 мВ. При достижении потенциалов 1,45–1,50 В на поляризационных кривых наблюдается излом, угловые коэффициенты возрастают. При электролизе водных растворов хлоридов потенциал 1,45–1,50 В для ОРТА является критическим. Выше этого потенциала выделение кислорода (побочный процесс) идет с участием диоксида рутения, который при этом окисляется до газообразного оксида  $\text{RuO}_4$ . При потенциалах выше критического кроме окисления  $\text{RuO}_2$  до  $\text{RuO}_4$  начинается окисление титановой основы. Так как оксиды титана обладают запорными свойствами, это вызывает рост сопротивления на твердофазной границе  $\text{Ti} - \text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$  и, как следствие, снижение тока до очень малых значений. Для уменьшения потерь рутения электролиз раствора хлоридов с целью получения хлора следует вести при повышенных плотностях тока и  $\text{pH} < 3$ . Чем выше концентрация хлорид-ионов и ниже концентрация хлорат-ионов, тем устойчивее ОРТА и тем больше плотности тока, при которых достигается его критический потенциал.

Даже при высоких плотностях тока потенциал на нем превышает потенциал равновесного хлорного электрода всего на несколько десятков милливольт. Применение ОРТА по сравнению с применением графитовых анодов сокращает расход электроэнергии при получении хлора и щелочи на 10–20% .

**Аноды на основе оксидных соединений сложных структурных классов.** Разрабатываются аноды, активным слоем которых являются оксидные соединения металлов, кристаллизующиеся в структуре шпинели или перовскита.

Аноды с активным слоем из смешанных оксидов шпинельной или перовскитной структуры получают термическим разложением смеси солей, нанесенных на токопроводящую, чаще всего титановую основу. Металлокерамический способ получения состоит в прессовании и высокотемпературном обжиге смесей простых оксидов.

Высокой электрокаталитической активностью в процессе выделения кислорода из щелочных растворов отличаются аноды, полученные осаждением на титан оксидов никеля и лантанидов в структуре шпинели и перовскита:  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{NiLa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiPr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiNd}_2\text{O}_4$ ; шпинельного кобальтита никеля  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . Большинство из этих соединений не обладает коррозионной стойкостью и разрушается при продолжительном электролизе.

### 1.3. Диафрагмы и мембраны

Основное назначение диафрагм и мембран – разделение католита и анолита, жидких и газообразных продуктов, предотвращение протекания побочных реакций.

Диафрагмы и мембраны должны обладать рядом свойств:

- 1) химическая стойкость;
- 2) низкое электросопротивление;
- 3) высокая скорость движения ионов;
- 4) низкая скорость перемещения других компонентов электролита;
- 5) механическая стойкость;
- 6) длительный срок службы;
- 7) стабильность характеристик.

**Диафрагмы** одинаково проницаемы для всех компонентов, они лишь препятствуют быстрому смешению католита и анолита. Диафрагмы бывают:

- погруженные;
- фильтрующие.

Они характеризуются разными диаметрами пор и, следовательно, разной способностью пропускать жидкости.

*Погруженные диафрагмы* действуют без направленного через них потока электролита. Предназначены для предотвращения переноса раствора из одного электродного пространства в другое и смешивания продуктов электролиза и исходных веществ.

Погруженные диафрагмы должны иметь невысокую пористость и протекаемость, низкое электрическое сопротивление.

**Протекаемость  $V_{\text{ж}}$**  – объем жидкости, протекающей через диафрагму в единицу времени.

Такие диафрагмы используются в производстве водорода и кислорода, пероксодисерной кислоты.

Для изготовления погруженных диафрагм могут применяться асбестовая, капроновая, стеклянная, поливинилхлоридная, политетрафторэтиленовая (ПТФЭ) ткани, керамика (фарфор, фаянс), поливинилхлорид (винипор), силикатированный микропористый поливинилхлорид (мипласт).

Широко используются диафрагмы из мипласта. Его отличают химическая стойкость и низкая стоимость. Недостатками являются малая общая пористость (38–42%) и относительно крупные поры (25–33 мкм).

Винипор – армированный микропористый поливинилхлорид. Винипор химически стоек, механически прочен, из него можно изготавливать большие диафрагмы.

Керамические диафрагмы получают из суспензии: 45%  $\text{BaTiO}_3$ ; 45%  $\text{ZrO}_2$ ; 5%  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ; 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которую сушат и спекают. Их трудно изготовить больших размеров.

*Фильтрующая диафрагма* предназначена для предотвращения переноса ионов под действием тока, что достигается созданием потока электролита, движущегося в направлении, противоположном направлению миграции ионов.

Фильтрующие диафрагмы должны быть:

– крупнопористыми, т. к. через поры должны проходить не только ионы, но и сам электролит;

– с малым диффузионным и электросопротивлением;

– с высокой пропускаемостью.

Наибольшее распространение фильтрующие диафрагмы получили в производстве хлора, водорода и каустика. Для изготовления диафрагмы используется щелочестойкий асбест. Диафрагму наносят на сетчатый катод. Толщина диафрагмы 3–6 мм. При плотности тока

1–3 кА/м<sup>2</sup> и температуре 90°С срок службы диафрагм составляет примерно 1 год.

Недостатками асбестовых фильтрующих диафрагм являются:

- высокое электросопротивление;
- короткий срок службы;
- увеличение толщины диафрагмы со временем из-за набухания асбестового волокна.

В настоящее время асбестовые диафрагмы модифицируют. Разработаны следующие варианты.

1. «Модифицированная» асбестовая диафрагма («Даймонд-Шэмрок», США) с армированием асбеста термопластичным полимером: падение напряжения на диафрагме на 0,4 В меньше по сравнению с асбестовой, срок службы 2 года.

2. Асбополимерная диафрагма с ПТФЭ: содержит до 30% гидроксидов железа и магния или  $Zr(OH)_4$  и  $Mg(OH)_2$ .

3. Пропитанная стеклом и латексом асбестовая диафрагма: предотвращается набухание асбеста.

4. Микропористая полимерная диафрагма на основе ПТФЭ (без асбеста): пористость до 60%, толщина 0,2–3,2 мм, срок службы до 2 лет. Недостатки: гидрофобность ПТФЭ, снижение протеканности во времени. Не нашла промышленного применения.

**Мембраны** пропускают одни компоненты системы и задерживают другие. Перенос ионов представляет собой эстафетную передачу между диссоциирующими функциональными группами, входящими в состав полимера, образующего мембрану. Мембраны бывают:

- набухающие;
- ионообменные.

*Ионообменные мембраны (ИОМ)* – это высокомолекулярные соединения, имеющие ионогенные группы, связанные с ионами, которые способны к обмену с аналогично заряженными ионами раствора. Ионообменные мембраны пропускают ионы одного знака и препятствуют движению противоположно заряженных ионов.

*Катионитовые мембраны* содержат в матрице ионогенные группы кислотного характера:  $-SO_3H$ ;  $-H_2PO_3$ ;  $-COOH$ .

*Анионитовые мембраны* в матрице имеют основные группы:  $-N^+≡$ ;  $N≡$ ;  $NN=$ , которые при диссоциации приобретают положительный заряд и препятствуют движению катионов.

Перенос катионов в катионитовой мембране представляет собой эстафетную передачу между диссоциирующими функциональными группами, т. е. незакрепленными ионами.

Чем больше число подвижных ионов, т. е. выше обменная емкость, и чем больше степень их диссоциации, тем больше электропроводность мембраны и подвижность противоионов внутри мембраны.

**Обменная емкость (ОЕ)** равна числу моль функциональных групп, способных к ионному обмену, отнесенному к единице массы сухой мембраны (ммоль/г) или объема набухшего ионита (ммоль/см<sup>3</sup>).

Полная обменная емкость характеризуется максимальной способностью ионита к ионному обмену и соответствует числу моль функциональных групп.

Под **селективностью**, или **избирательностью**, понимают способность ионита избирательно сорбировать из раствора некоторые ионы.

В идеальном случае мембрана должна сорбировать и пропускать ионы только одного знака. Однако возможен перенос воды через мембрану за счет электроосмоса в результате проникновения вместе с гидратированными ионами.

В случае катионитовой мембраны возможен перенос анионов ОН<sup>-</sup>, которые могут попадать в мембрану из щелочного концентрированного католита. Не будучи закрепленными анионы ОН<sup>-</sup> мигрируют через мембрану, при этом селективность мембраны снижается.

Поэтому к мембранам предъявляют дополнительные требования: они должны быть ионоселективными и не пропускать воду.

**Влагоемкость** мембраны характеризует способность поглощать воду при контакте с ней или с водным раствором электролита. Количественно влагоемкость выражается массой Н<sub>2</sub>О (в граммах), поглощенной 1 г сухой мембраны.

**Эквивалентная масса (ЭМ)** – это количество смолы (в единицах массы), которое нейтрализуется 1 эквивалентом основания. Эквивалентная масса связана с обменной емкостью следующим уравнением:

$$ОЕ = \frac{1000}{ЭМ}. \quad (1.45)$$

Адсорбция воды и ее перенос через мембрану уменьшаются с увеличением ЭМ и уменьшением ОЕ.

Качество ионообменных мембран и их электрохимические характеристики определяются способом получения и составом исходных продуктов. ИОМ могут быть трех типов:

- 1) интерполимерные;
- 2) гетерогенные;
- 3) гомогенные.

*Интерполимерные (набухаемые) ИОМ* изготавливают из двух полимеров: растворимого в воде полиэлектролита и нерастворимого в воде инертного вещества. Они не нашли широкого применения из-за дефицитности полиэлектролита и вымывания его при эксплуатации.

*Гетерогенные ИОМ* получают прессованием тонкоизмельченной ионообменной смолы и инертного связующего – полиэтилена, полистирола, каучука (табл. 1.5).

Таблица 1.5

**Гетерогенные ионообменные мембраны**

Марка мембраны	Ионогенная группа	Армирующая ткань
Катионитовые		
МК-40л	$-\text{SO}_2\text{OH}$	Лавсан
МК-40	$-\text{SO}_2\text{OH}$	Капрон
МК-41	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	Капрон
МК-42	$-\text{COOH}$	Капрон
Анионитовые		
МА-40	$-\text{N}^+\equiv; \text{N}\equiv; \text{HN}=\text{}$	Капрон
МА-41	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Капрон
МА-41л	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Лавсан
МА-43л	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Лавсан

Новый вид гетерогенных мембран – биполярные мембраны (табл. 1.6). Их получают спрессовыванием анионитовых и катионитовых вальцованных мембран.

Таблица 1.6

**Монополярные и изготавливаемые из них биполярные ионообменные мембраны**

Монополярные				Биполярные
катионитовые		анионитовые		
Марка мембраны	Ионогенная группа	Марка мембраны	Ионогенная группа	Марка мембраны
МК-40	$-\text{SO}_2\text{OH}$	МА-40	$-\text{N}^+\equiv; \text{N}\equiv; \text{HN}=\text{}$	МБ-1
МК-40	$-\text{SO}_2\text{OH}$	МА-41	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	МБ-2
МК-41	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	МА-41	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	МБ-3

Недостатки гетерогенных мембран: неоднородность структуры; на стыке гранул поры иногда пронизывают мембраны насквозь, что облегчает перенос воды из-за электроосмоса; диффузия электролита из более концентрированного раствора в менее концентрированный раствор.

Гомогенные мембраны сделаны из одной ионообменной смолы, обладают высокими электрохимическими характеристиками, но недостаточно прочны. Их получают полимеризацией или сополимеризацией ненасыщенных соединений, одно из которых содержит либо готовые ионогенные группы, либо такие функциональные группы, которые легко переводятся в ионогенные. Матрицами таких ионитов являются перфторированные полимеры с группами  $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $-\text{COOH}$ . Сульфогруппы и карбоксильные группы задерживают прохождение анионов через мембрану, но не препятствуют движению катионов.

Гомогенная мембрана МФ-4СК ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) обладает высокой химической стойкостью: выдерживает 10%-ный раствор пероксида водорода с добавкой  $\text{Fe}^{2+}$ . Для повышения механической прочности мембрану МФ-4СК наносят на ткань из политетрафторэтилена. Мембрана МФ-4СК обладает невысоким сопротивлением, малой толщиной (250 мкм), выдерживает  $150^\circ\text{C}$  и используется при электролизе растворов хлорида натрия.

Мембрана МПФА-2 ( $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ) – анионитовая:  $\text{OE} = 1,54\text{--}1,60$  ммоль/г, селективность 93–98%,  $\rho = 0,45$  Ом · м.

#### 1.4. Электролиты

Электролиты бывают:

– однокомпонентные, в которых электролит является исходным веществом для получения целевого продукта;

– двухкомпонентные или многокомпонентные, включающие исходное вещество, фоновый электролит, добавки. Добавки могут создавать специальные редокс-системы в растворе электролита для химического окисления или восстановления исходного вещества с последующей электрохимической регенерацией окислителя или восстановителя. Компоненты редокс-системы называются переносчиками, или медиаторами.

К электролиту предъявляются следующие требования:

- 1) минимальное удельное сопротивление;
- 2) ионы электролита не должны участвовать в побочных электрохимических реакциях;
- 3) минимальная агрессивность;
- 4) доступность и минимальная стоимость;
- 5) стабильность свойств.

Фоновый электролит (кислоты, щелочи, соли) должен легко регенерироваться при переработке раствора после электролиза для многократного использования и не участвовать в электродных реакциях.

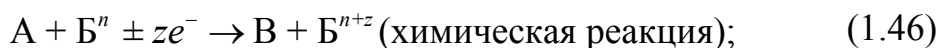


Добавки к электролиту могут быть:

- влияющие на потенциал электродов;
- подавляющие электрохимические реакции с участием конечных продуктов;
- с каталитическими свойствами;
- подавляющие побочные электрохимические реакции выделения  $H_2$  и  $O_2$ ;
- буферные.

Переносчиками электронов (медиаторами) являются электрохимические редокс-системы из поливалентных катионов или анионов:  $Co^{3+}/Co^{2+}$  ( $E^0 = 2,0$  В);  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ( $E^0 = 1,51$  В);  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ( $E^0 = 0,71$  В);  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{2-}$  ( $E^0 = 0,69$  В).

Работа медиаторов может быть представлена следующей схемой:



где А – исходное вещество; В – медиатор с валентностью  $n$ ; V – конечный продукт;  $z$  – число моль электронов, участвующих в реакции.

Требования к медиаторам:

- 1) высокая селективность к веществу А;
- 2) регенерация на электродах с высоким выходом по току при потенциалах:
  - более положительных, чем потенциал прямого восстановления исходного вещества;
  - менее положительных, чем потенциал прямого окисления исходного вещества в том же электролизере;
- 3) легкое отделение продуктов электролиза и медиатора для многократного использования медиатора.

## 1.5. Растворители

Растворитель как среда для проведения электрохимических реакций должен сохранять инертность и не участвовать в электрохимических реакциях. Растворитель как компонент реакционной смеси должен восстанавливаться и окисляться в области потенциалов, соответствующих образованию целевых продуктов.

Растворитель должен:

- растворять растворимые аноды и не разрушать нерастворимые аноды;

- хорошо растворять исходные вещества;
- обеспечивать легкое отделение продуктов электролиза;
- легко поддаваться регенерации после электролиза;
- быть дешевым и доступным.

По значению диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  растворители делятся на две группы:

- 1) полярные ( $\epsilon > 20-25$ );
- 2) неполярные или малополярные ( $\epsilon < 20$ ).

С точки зрения протонодонорной активности растворители делят:

– на протонные (способны к образованию водородной связи с анионом);

– апротонные (диметилформамид (ДМФ), ацетонитрил и др.).

Протонные растворители делятся на гидроксидные (вода, спирты, гликоли, фенолы); протогенные (кислоты); протонфильные (основания). Апротонные электролиты не обладают достаточно ярко выраженными кислотными или основными свойствами.

Электролиты можно разделить на четыре группы:

- полярные апротонные;
- полярные протонные;
- неполярные протонные;
- неполярные апротонные.

Для электрохимического получения неорганических соединений в качестве растворителя используют воду, в которой хорошо растворимы электролиты, исходные вещества, продукты электролиза.

Для электрохимического получения органических веществ чаще используют органические растворители, их смеси или водно-органические растворители.

При выборе растворителя следует учитывать диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , а также способность ионов электролита или исходного вещества взаимодействовать с молекулами растворителя.

## 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

Под **водородной энергетикой** принято понимать систему энергообеспечения, основанную на применении водорода в качестве вторичного энергоносителя. Водород – уникальное вещество, он может быть использован и как топливо, и как реагент в различных процессах (от химических до процессов в пищевой и металлургической промышленности). В химической промышленности, например, до 80% потребления водорода расходуется в процессах синтеза аммиака и метанола. Мировое производство водорода составляет около  $1,4 \cdot 10^9$  м<sup>3</sup>/год.

Концепция водородной энергетики в наиболее «чистом» виде предполагает получение целевого Н<sub>2</sub> на крупных предприятиях путем разложения Н<sub>2</sub>О с затратой ядерной энергии, транспортирование Н<sub>2</sub> к центрам его потребления и распределения с последующим использованием в качестве топлива.

В пользу водорода как универсального топлива говорят следующие обстоятельства.

1. Сырьем для получения Н<sub>2</sub> может быть Н<sub>2</sub>О, запасы которой практически неограниченны.

2. При сжигании Н<sub>2</sub> или искусственного топлива на его основе образуется значительно меньше вредных веществ, чем при использовании других видов топлива.

3. Полученное топливо сравнительно легко транспортировать, хранить и аккумулировать.

4. Водород и исходное топливо (метанол) могут использоваться в существующих автомобильных и авиационных двигателях.

5. Водород широко используется в современной химии, нефтехимии, металлургии.

### 2.1. Применение и хранение водорода

Водород широко используется в химической промышленности (70%), в процессах нефтепереработки и нефтехимии (25%), в металлургии, пищевой промышленности и других отраслях (5–6%). Перспективным направлением использования водорода является транспорт (автомобили, самолеты). Современный транспорт потребляет примерно третью часть мировой добычи нефти (особенно автотранспорт; число автомобилей в мире более  $3 \cdot 10^9$ ).

Альтернативой нефти является синтетическое топливо: углеводородные соединения водорода (этанол, метанол, бензаметанольные

смеси) и  $H_2$  в чистом виде. При использовании  $H_2$  в автомобилях можно повысить КПД двигателя на 10–15%, снизить количество вредных выбросов. Высокая теплота сгорания  $H_2$  позволяет значительно уменьшить массу необходимого топлива на борту самолетов, уменьшить размер и массу двигателя, упростить конструкцию шасси, уменьшить размер крыла.

Ключевым вопросом для развития водородной энергетики является возможность получения дешевого  $H_2$ , а также хранения и транспортировки  $H_2$ .

Принципы хранения и транспортировки  $H_2$  во многом сходны с таковыми для других газов. В малых количествах водород хранят и транспортируют в стандартных баллонах под давлением до 20 МПа.

В настоящее время разработаны:

- суперлегкие баллоны под давлением 450 атм с весовым содержанием водорода до 13%;
- криогенные баки с экранно-вакуумной изоляцией и сроком автономного хранения более 15 суток (потери на испарение жидкого водорода  $\leq 1\%$  в сутки).

Для крупномасштабного хранения газообразного  $H_2$  используют естественные и искусственные подземные хранилища (выработанные месторождения нефти и газа); естественные и искусственные подземные пустоты (горные выработки); водоносные горизонты. При этом хранение  $H_2$  оказывается более дорогим и сложным, чем хранение природного газа, т. к. коэффициент диффузии  $H_2$  на порядок выше, чем у природного газа, и  $H_2$  имеет меньшую плотность. Диффузионные потери  $H_2$  примерно 5% в год.

Водород можно хранить в виде гидридов некоторых интерметаллических соединений (на каждую молекулу соединения – несколько атомов водорода; в результате плотность  $H_2$  в единице объема такого гидрида превышает плотность жидкого  $H_2$ ) (рис. 2.1).

Процесс абсорбции водорода включает в себя следующие стадии:

- 1) транспорт молекул водорода к поверхности материала и их последующая физическая адсорбция;
- 2) диссоциация адсорбированных молекул водорода и последующий переход образовавшихся атомов водорода в объем материала с образованием твердого раствора внедрения ( $\alpha$ -фаза);
- 3) образование гидрида ( $\beta$ -фаза).

Концентрация атомов водорода в  $\alpha$ -фазе невелика, и они статистически распределены по междоузлиям (пустотам) металлической матрицы, сохраняющей исходную структуру с небольшим (2–5%)

увеличением объема. Напротив,  $\beta$ -гидрид характеризуется высоким содержанием водорода и упорядоченным расположением его атомов.

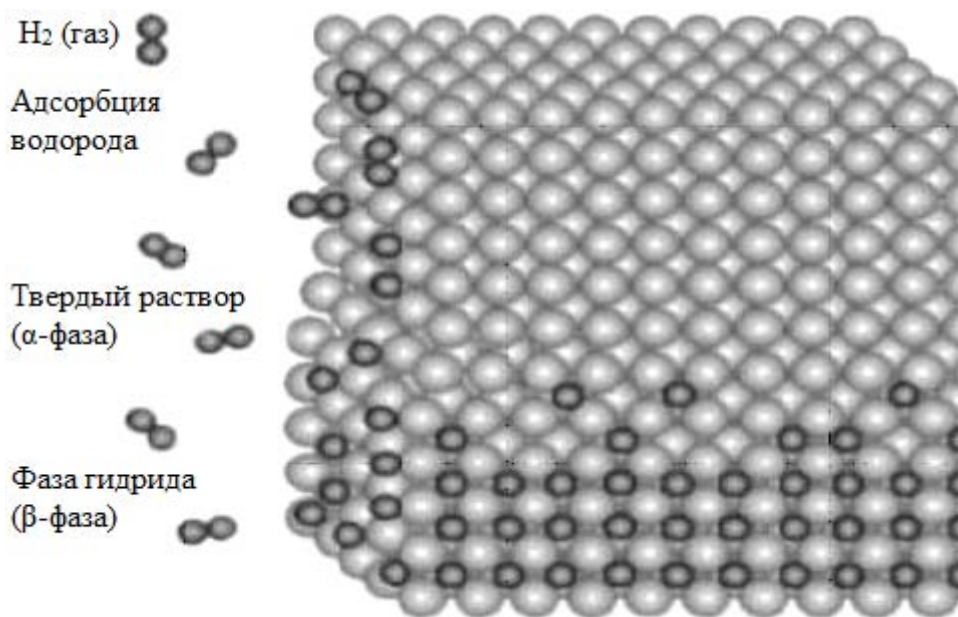
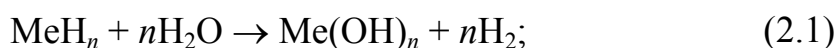


Рис. 2.1. Взаимодействие водорода с металлами и интерметаллическими соединениями

Молекулярный водород при обычных условиях активно взаимодействует с металлами, обладающими малыми потенциалами ионизации (щелочные, щелочноземельные, редкоземельные металлы). Гидриды наиболее активных металлов образуются с высоким выделением тепла и термодинамически стабильны.

Из гидридов водород можно получить двумя способами:

1) гидролизом (процесс протекает необратимо):



2) пиролизом (обратимый процесс):



Для хранения водорода лучше использовать гидриды интерметаллических соединений, при этом насыщение  $\text{H}_2$  достигается за несколько минут ( $T = 298\text{--}373 \text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0,01\text{--}10 \text{ МПа}$ ):



Однако массовое содержание водорода в интерметаллических соединениях ниже, чем в гидридах чистых металлов ( $\text{Mg}_2\text{NiH}_4 - 3,6\%$ ;  $\text{MgH}_2 - 7,6\%$ ).

**Хранение  $H_2$  в наноструктурах.** В последнее время активизировались научные исследования в области разработки систем хранения водорода в наноструктурах: фуллеренах и нанотрубках. Результаты фундаментальных исследований указывают на возможность создания сред хранения с емкостью по водороду до 7–8 вес. %.

**Фуллерены** – углеродные кластеры с четным ( $>20$ ) числом атомов углерода, образующих три связи друг с другом ( $C_{24}$ ;  $C_{28}$ ; ...;  $C_{70}$ ). Атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридных состояниях (рис. 2.2).

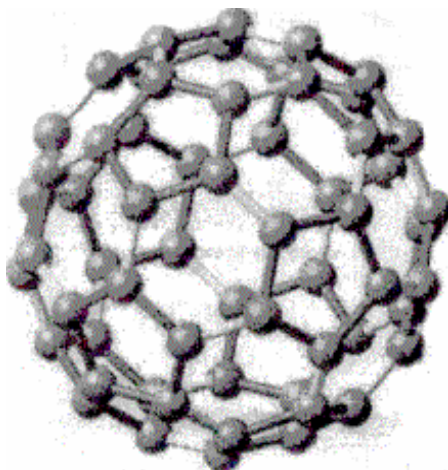


Рис. 2.2. Молекула фуллерена  $C_{60}$

**Углеродные нанотрубки** – графеновые сетки, свернутые в трубки; могут быть открытыми и закрытыми, одно- и многостенными с расстояниями между стенками 0,35 нм (рис. 2.3).

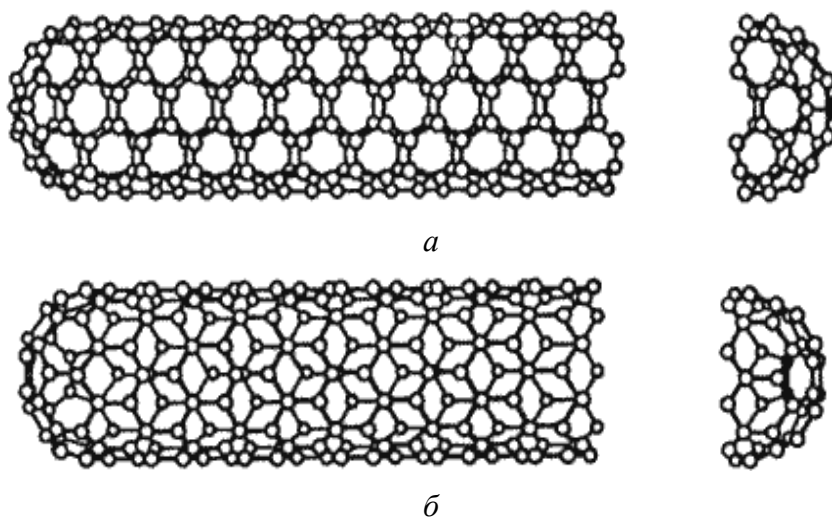


Рис. 2.3. Модель однослойной нанотрубки, свернутой под углом  $0^\circ$  – «кресло» (а) и  $30^\circ$  – «зигзаг» (б)

**Эндофуллерены** – молекулярные фуллерены, внутри которых размещен один или несколько других атомов (рис. 2.4).

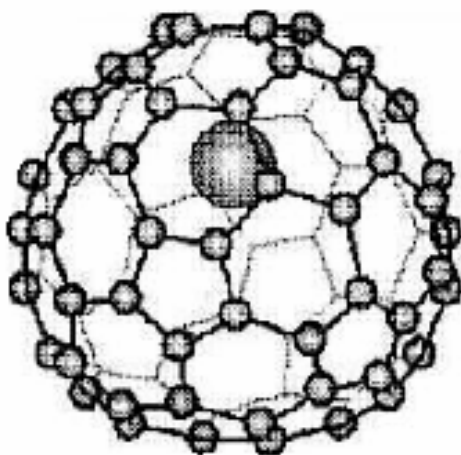


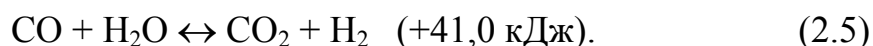
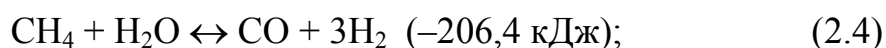
Рис. 2.4. Молекула эндофуллерена

Синтезируются фуллерены в электродуговых установках распылением графитового анода в атмосфере гелия; нанотрубки – в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия. Фуллерены после гидрирования могли бы содержать до 7,7 мас. % водорода (0,92 м<sup>3</sup> водород на 1 кг C<sub>60</sub>H<sub>60</sub>).

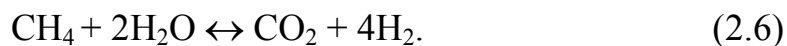
## 2.2. Химические методы получения водорода

Основной метод получения водорода основан на конверсии углеводородов и прежде всего природного газа.

**Паровая конверсия метана при повышенных температурах:**

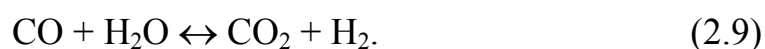
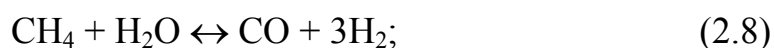
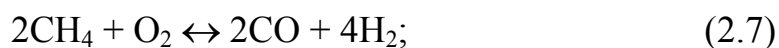


Суммарная реакция:



Условия: повышенные температуры (493–623 К), очистка полученного водорода (чистота 95–98%).

**Парокислородная конверсия:**



Условия:  $T = 1123\text{--}1173\text{ К}$ ,  $P = 4\text{ МПа}$ .

**Термохимические циклы получения  $\text{H}_2$ .** В общем случае простейший термохимический процесс разложения  $\text{H}_2\text{O}$  можно представить в виде:

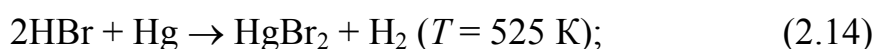
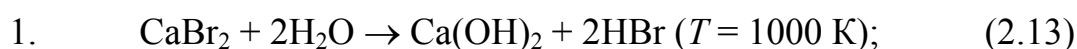


где А и Б – некоторые химические соединения, причем вещество А остается в твердом состоянии, а вещество Б образуется газообразным.

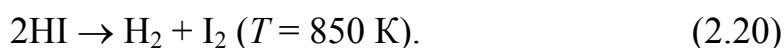
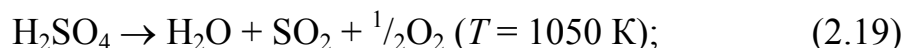
Суммарная реакция:



*Примеры.*



Суммарная реакция:



Суммарная реакция:



Циклы замкнутые – потребляется только  $\text{H}_2\text{O}$ .

Недостатки: многоступенчатые термохимические циклы, описанные в литературе, отличаются многостадийностью, сложностью, создают большие технологические трудности. Для реализации данных способов производства  $\text{H}_2$  необходимо создать надежно работающий источник теплоты с температурой около 1000 К, разработать высокотемпературный теплообмен, выбрать конструктивные материалы.

В связи с этим были предложены комбинированные циклы, включающие термические и электрохимические методы. Каждый из этих методов обладает преимуществами и недостатками.

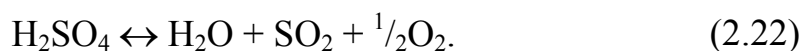


*Электрохимический метод* достаточно хорошо освоен, имеет доступное аппаратное оформление, но относительно дорог и включает в себя стадию преобразования теплоты в электроэнергию.

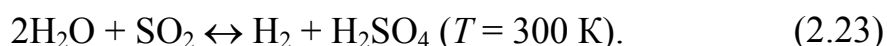
*Термохимический метод* потенциально более экономичен, но мало освоен, включает в себя стадии, заведомо более сложные для практической реализации. То есть необходим по крайней мере двухстадийный цикл, содержащий высокотемпературный этап с изменением энергии Гиббса  $\Delta G$ , близким к нулю, требующий только затрат теплоты, и низкотемпературный с  $\Delta G < 0$ , который может быть осуществлен электролизом.

Наиболее известный пример комбинированного цикла – серно-кислотный цикл.

**Комбинированный сернокислотный цикл.** Первая ступень – высокотемпературная эндотермическая (термохимическая ступень):



Вторая ступень – низкотемпературная (электрохимическая):



Теоретическое значение ЭДС гальванического элемента составляет 0,17 В для второй ступени, в то время как для процесса прямого электролиза воды теоретически необходимо напряжение 1,23 В.

Однако при всех видимых достоинствах этих методов существует проблема выделения чистого  $\text{H}_2$  из продуктов реакций термохимического или комбинированного циклов, которая является отдельной технологической задачей.

### 2.3. Получение водорода электролизом воды

Суммарная реакция в электролизере:



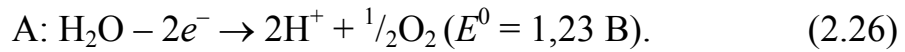
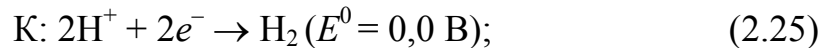
Кислород, выделяющийся на аноде, применяется в черной и цветной металлургии, химической промышленности и других областях техники.

Удельная электропроводность чистой воды составляет  $4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$ . Для ее увеличения применяют водные растворы электролитов – кислот, щелочей, солей.

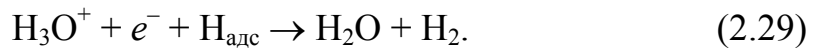
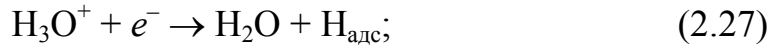
В промышленности в настоящее время используют водные растворы щелочей NaOH или KOH, полученные электролизом растворов хлоридов щелочных металлов.

### **Процессы на электродах.**

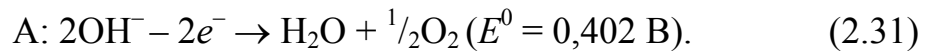
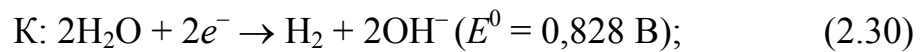
*Кислая среда:*



Механизм катодного процесса зависит от материала катода и условий проведения электролиза:



*Щелочная среда:*



В качестве анода используется никелированная сталь, в качестве катода – сталь.

**Состав электролита.** Электролит не должен содержать ионы и примеси, разряжающиеся при потенциале выделения  $\text{H}_2$ .

В электролите практически всегда содержатся ионы железа (поступают с исходной  $\text{H}_2\text{O}$  и появляются в результате коррозии металлических деталей), которые осаждаются на поверхности в виде металлической губки.

В промышленности в основном используются щелочные растворы, т. к. конструктивные материалы (стали, никель) в них более стойки. Недостатком щелочного электролита является снижение со временем удельной электропроводности в результате карбонизации:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ .

Максимальная удельная электропроводность раствора  $\text{NaOH}$  достигается при 22 мас. %; раствора  $\text{KOH}$  – 32 мас. %. Используются растворы  $\text{NaOH}$  с концентрацией 16–18%,  $\text{KOH}$  – 25–29%, т. к. электропроводность уменьшается несущественно, но при этом снижается расход щелочи на приготовление электролита и агрессивность среды. На практике используют  $\text{NaOH}$ , поскольку  $\text{KOH}$  дороже.

Ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  присутствуют в электролите в небольших количествах. При концентрации щелочи 200–300 г/л и выше эти ионы не могут разряжаться на электродах, т. к. требуется более высокий потенциал, чем для разряда ионов  $\text{OH}^-$ . Ионы  $\text{Cl}^-$  вызывают депассивацию анодов, что усиливает их коррозию и накопление ионов

железа. Ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  уменьшают электропроводность раствора,  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) восстанавливаются на катоде с образованием железной губки. Если губка дорастает до диафрагмы, диафрагма металлизирована, и на анодной стороне может выделиться водород. Для предотвращения восстановления ионов железа в раствор вводят хроматы калия или натрия (2,5–3,0 г/л).

## 2.4. Баланс напряжения на электролизере

Напряжение на электролизере определяет удельный расход электроэнергии при электросинтезе:

$$W_m = \frac{IU\tau}{m} \quad (2.32)$$

Анализ составляющих баланса напряжения на электролизере позволяет найти пути его снижения путем влияния на отдельные составляющие:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{\text{эл-та}} + \Delta U_{\text{диафр}} + \Delta U_{\text{эл-дов}} + \Delta U_{\text{конт}}, \quad (2.33)$$

где  $\Delta U_{\text{эл-та}}$  – падение напряжения в электролите;  $\Delta U_{\text{диафр}}$  – падение напряжения в диафрагме;  $\Delta U_{\text{эл-дов}}$  – падение напряжения в электродах;  $\Delta U_{\text{конт}}$  – падение напряжения в контактах.

**Теоретическое напряжение разложения воды:**  $E^0 = E_a^p - E_k^p$ . Значения равновесных потенциалов электродов могут быть рассчитаны по изменению изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) электродной реакции в процессе электролиза:

$$E^p = -\frac{\Delta G}{zF}, \quad (2.34)$$

где  $z$  – число моль электронов, участвующих в процессе;  $F$  – число Фарадея.

При температуре 25°C для катодного процесса  $\Delta G = 0$ , а для анодного процесса  $\Delta G = -237\,000$  Дж/моль.

Минимальное напряжение на ячейке, при котором происходит электролиз с выделением  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , называется *напряжением разложения воды*. Оно включает  $\eta_a$  и  $\eta_k$  на электродах и поэтому зависит от материала электрода, температуры, давления. На платиновых электродах при комнатной температуре для кислых и щелочных электролитов напряжение разложения составляет 1,67–1,70 В.

Равновесные потенциалы  $E_a^p$  и  $E_k^p$  в зависимости от концентрации ионов могут быть определены по уравнению Нернста. При  $T = 298 \text{ К}$  и давлении водорода и кислорода, равном 1 атм:

$$E_k^p = E_k^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = -0,059 \text{ рН}; \quad (2.35)$$

$$E_a^p = E_a^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = 1,23 - 0,059 \text{ рН}. \quad (2.36)$$

Таким образом,  $E^0 = 1,23 \text{ В}$  и не зависит от рН среды.

С повышением температуры теоретическое напряжение разложения уменьшается. Температурный коэффициент этой зависимости –  $0,0008 \text{ В/К}$  ( $E^0 = 1,23 \text{ В}$  при  $25^\circ\text{С}$ ;  $E^0 = 1,18 \text{ В}$  при  $80^\circ\text{С}$ ). При повышении давления теоретическое напряжение разложения увеличится ( $E^0 = 1,236 \text{ В}$  при  $P = 10 \text{ атм}$ ).

**Перенапряжение** процессов выделения водорода и кислорода зависит от плотности тока, материала электрода, температуры и может быть рассчитано по уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (2.37)$$

Константы  $a$  и  $b$  для многих электродных материалов приведены в справочниках.

**Падение напряжения в электролите** определяется по формуле

$$\Delta U_{\text{эл-га}} = IR_{\text{эл-га}} K_r = \frac{I \rho K_r l}{S}, \quad (2.38)$$

где  $I$  – сила тока;  $R_{\text{эл-га}}$  – сопротивление электролита;  $S$  – площадь сечения электролита;  $K_r$  – коэффициент газонаполнения (характеризует увеличение удельного сопротивления электролита по сравнению с удельным сопротивлением электролита, не заполненного газом:  $K_r = \rho_r / \rho$ );  $\rho$  – удельное сопротивление электролита.

Коэффициент газонаполнения можно рассчитать по формуле

$$K_r = \frac{1}{1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2}, \quad (2.39)$$

где  $\Gamma$  – газонаполнение электролита.

Чем выше газонаполнение, тем выше сопротивление электролита (рис. 2.5). Газонаполнение зависит от плотности тока, материала электродов. Для промышленных плотностей тока газонаполнение составляет 15–20%.

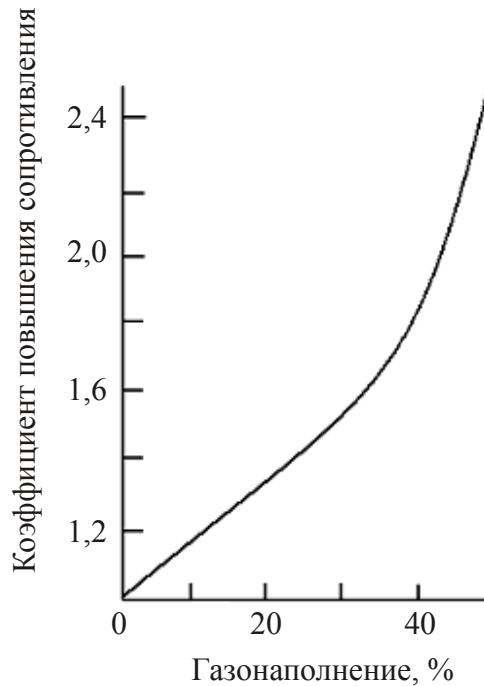


Рис. 2.5. Влияние газонаполнения на коэффициент повышения сопротивления электролита

**Падение напряжения в диафрагме.** Диафрагма используется для разделения газов, т. к. образуется взрывоопасная смесь, теряются целевые продукты. Смесь взрывоопасна, если в  $O_2$  содержится более 5%  $H_2$ , а в  $H_2$  – более 5,7%  $O_2$ .

В то же время диафрагма должна быть пориста. Падение напряжения в диафрагме

$$\Delta U_{\text{диафр}} = IR_{\text{диафр}} = I\rho \frac{\beta^2}{b}, \quad (2.40)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление электролита в порах;  $\beta$  – коэффициент извилистости пор;  $b$  – пористость диафрагмы.

**Падение напряжения в электродах:**

$$\Delta U_{\text{эл-дов}} = IR_{\text{эл-дов}} = \frac{I\rho_{\text{эл-дов}} l}{S}. \quad (2.41)$$

Обычно значение  $\Delta U_{\text{эл-дов}}$  мало из-за высокой электропроводности металлов.

**Падение напряжения в контактах** оценивается условной величиной, равной 0,05–0,10 В.

**Пути снижения напряжения и удельных затрат электроэнергии.** Напряжение на электролизере зависит от плотности тока,

материала электродов, состава раствора, температуры, конструкции электролизера.

*Перенапряжение* снижают следующими способами.

1. Подбор материала электродов с низким перенапряжением выделения целевого продукта.

2. Повышение температуры, способствующее снижению перенапряжения на 2–3 мВ/°С. Однако необходимо учитывать увеличение скорости коррозии материалов электролизера. Снижение перенапряжения дает возможность увеличивать плотность тока без увеличения расхода электроэнергии.

*Падение напряжения в электролите* можно снизить следующими способами.

1. Уменьшение межэлектродного расстояния.

2. Выбор концентрации электролита с максимальной удельной электропроводностью (рис. 2.6). Удельная электропроводность зависит от температуры:

$$\kappa_T = \kappa_{20}(1 + \alpha(T - 20)), \quad (2.42)$$

где  $\alpha$  – температурный коэффициент.

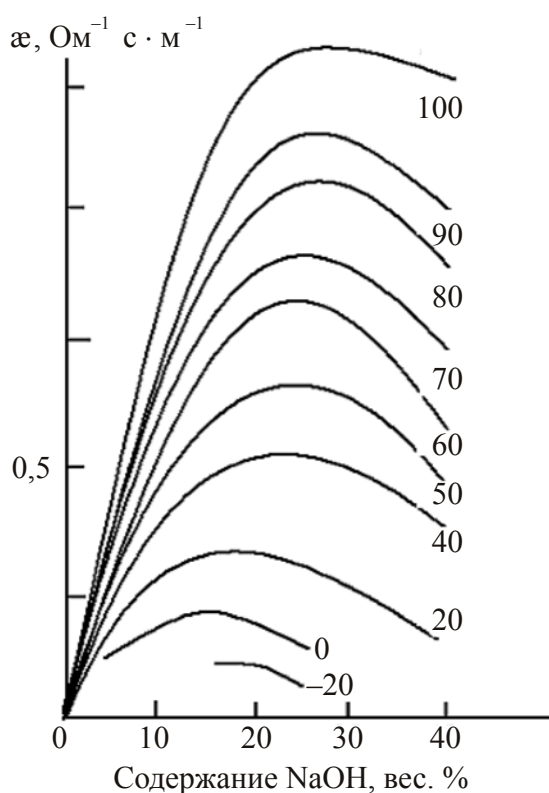


Рис. 2.6. Зависимость удельной электропроводности растворов NaOH от концентрации при различных температурах

3. Нахождение оптимальных температурных режимов. Если с увеличением температуры выходы по току и по веществу не уменьшаются, то электролиз проводят при максимально возможных температурах (80–100°C). Для дальнейшего увеличения температуры необходимо увеличивать давление. В процессах электролиза с выделением газообразных продуктов следует учитывать влияние температуры на газонаполнение электролита.

4. Применение наиболее электропроводных фоновых электролитов.

5. Использование конструкций электродов и электролизеров, уменьшающих газонаполнение электролита. Используют специальную конструкцию электродов, обеспечивающих быстрый отвод газов из межэлектродного зазора в пространство, находящееся с обратной стороны электродов. При этом создается внутренняя циркуляция электролита за счет разности плотностей менее и более газонаполненных электролитов, что способствует быстрому подъему пузырьков  $H_2$  и  $O_2$  из межэлектродного пространства. Применяют также системы интенсивной внешней циркуляции, при которой газы отделяются от раствора в вынесенном из электролизера сепараторе.

При увеличении температуры необходимо предусмотреть меры по охлаждению металлических проводников и их контактов, т. к. увеличивается сопротивление металлических частей.

При увеличении температуры усиливается коррозия металлических элементов, т. е. предъявляются повышенные требования к коррозионной стойкости материалов.

## 2.5. Выход по току водорода

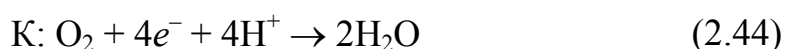
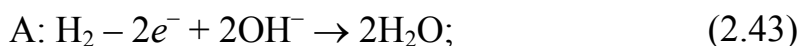
Катодный выход по току в промышленных электролизерах составляет 0,95–0,98.

Выход по току водорода может снижаться по следующим причинам.

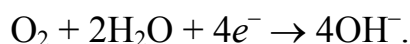
1. Побочные процессы на электродах:

– восстановление примесей на катоде, например ионов  $Fe^{2+}$ ;

– растворенные газы ( $H_2$ ,  $O_2$ ) могут попадать в анодное и катодное пространство (за счет совместной циркуляции анолита и католита через общие холодильники; в результате проникновения газов через диафрагму) и участвовать в электродных реакциях:



или



2. Взаимное загрязнение  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ .
3. Утечка тока (особенно в электролизерах фильтр-прессного типа с биполярным включением электродов).
4. Потери  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  через неплотности электролизера и из-за его коммутации.

## 2.6. Конструкции электролизеров

По типу включения электродов электролизеры делятся на моно- и биполярные; по устройству корпуса – на ящичные и фильтр-прессные.

При *монополярной схеме* все электроды одного знака присоединены к шине, идущей к «+» или «-» источника питания. Ток, проходящий через один электрод, составляет:  $I = \frac{I_{\text{общ}}}{n}$  (при параллельном соединении проводников), где  $n$  – количество электродов одного знака.

Напряжение, возникающее между парой электродов противоположного знака, равно общему напряжению на электролизере.

При *биполярной схеме* включения электродов ток от источника питания подводится лишь к крайним монополярным электродам. Все остальные электроды, расположенные между крайними монополярными, токоотвода не имеют и работают как биполярные. Через каждую ячейку биполярного электролизера проходит весь ток, поступающий от внешнего источника питания. Общее напряжение составляет:  $U = U_{\text{яч-ки}} N_{\text{ячеек}}$ .

Для электролизера с биполярными электродами существует понятие линейной и эквивалентной силы тока.

Эквивалентная сила тока  $I_{\text{экв}}$  равна линейной силе тока  $I_{\text{лин}}$ , проходящей через электролизер, умноженной на число ячеек  $N_{\text{ячеек}}$ :  $I_{\text{экв}} = I_{\text{лин}} N_{\text{ячеек}}$ .

Монополярные электролизеры обычно рассчитаны на большой ток (150–200 кА) и маленькое напряжение; биполярные – на сравнительно небольшой ток (800–1000 А, эквивалентный ток до 1800 кА) и высокое напряжение.

При использовании *ящичного* электролизера пакет электродов помещают в один корпус.

*Фильтр-прессные* электролизеры состоят из отдельных рам, которые стягивают в единую конструкцию с помощью винтового или гидравлического устройства. Уплотняют рамы с помощью эластичных прокладок.



Отношение  $\frac{S_{\text{электродов}}}{V_{\text{раствора}}}$  в фильтр-прессных электролизерах выше,

чем в ящичных, поэтому скорость процесса разложения исходного вещества также выше в фильтр-прессных электролизерах.

При использовании фильтр-прессных электролизеров:

- 1) отпадает необходимость применения шин для передачи тока от одной ячейки к другой (дешевле ошиновка цеха;  $\Delta U_{\text{шин}}$  ниже);
- 2) потребность в производственных площадях сокращается в 3–5 раз;
- 3) упрощаются трубопроводы для сбора газов, подачи очищенной воды, электролита, подвода и отвода охлажденной воды;
- 4) упрощается автоматизация контроля и управления процессами.

## 2.7. Утечки тока

Утечки тока, или так называемые «блуждающие» токи, появляются в общих коллекторах подвода и отвода растворов, образующих параллельные цепи. В биполярных электролизерах утечки тока особенно велики.

Утечки на землю возможны через точки опоры электролизеров на фундаменты и через трубопроводы для подвода питательной воды и электролита; подвода и отвода охлаждающей воды; отвода продуктов электролиза.

Для изоляции от фундаментов электролизеры устанавливают на фарфоровые изоляторы.

В монополярных электролизерах электроды должны быть изолированы не только друг от друга, но и от корпуса и крышки электролизера.

Для уменьшения утечек тока по трубопроводам предусматривают вставки из изолирующего материала.

В электролизерах фильтр-прессного типа с биполярным включением электродов утечки тока происходят внутри электролизера:

- 1) по каналам подвода циркулирующего электролита к ячейкам и каналам сбора газожидкостной эмульсии;
- 2) по штуцерам.

Величина утечек тока по каждому из каналов  $I_{\text{ут}}$  обуславливается градиентом потенциала  $E_{\text{яч-кн}}$  в электролите канала:

$$I_{\text{ут}} = iS = \frac{E_{\text{яч-кн}} S}{\rho l}, \quad (2.45)$$

где  $l$  – ширина ячейки;  $S$  – сечение канала;  $\rho$  – удельное сопротивление электролита с учетом газонаполнения.

Для снижения  $I_{\text{ут}}$  максимально уменьшают сечение канала. При длинном штуцере и его малом сечении лимитировать утечку тока будет удельное сопротивление электролита.

На величину утечек тока влияет степень заполнения газовых каналов жидкостью и состояние электролизера (его загрязнение соединениями железа). Футеровка рамы и ее деталей меняет величину и механизм протекания токов утечки.

## 2.8. Электролиз воды под давлением

Достоинство: сразу получают  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  под давлением, что позволяет отказаться от установки компрессоров.

При разложении 1 л  $\text{H}_2\text{O}$  образуется 1242 л  $\text{H}_2$  и 621 л  $\text{O}_2$ , что превышает давление в закрытом объеме примерно в 1800 раз.

Оптимальная экономия электроэнергии достигается при работе до  $P = (30-50) \cdot 10^5$  Па, т. к. при дальнейшем повышении давления экономия увеличивается незначительно (см. таблицу).

### Снижение напряжения на электролизере и экономия электроэнергии при электролизе воды под давлением

$P$ , Па	Экономия электроэнергии, кВт · ч	$\Delta U$ , В
$10 \cdot 10^5$	0,11	0,08
$100 \cdot 10^5$	0,21	0,14
$200 \cdot 10^5$	0,23	0,16

При увеличении давления общее напряжение на ячейке снижается, что связано с процессами деполяризации электродов растворенными газами, а также со снижением газонаполнения (особенно заметно при давлении  $(40-50) \cdot 10^5$  Па).

Недостатки электролиза  $\text{H}_2\text{O}$  под давлением следующие.

1. Несколько снижается выход по току: при  $P = (100-140) \cdot 10^5$  Па  $\text{ВТ} = 94,4-95,5\%$ .

2. Усиливаются побочные процессы (восстановление  $\text{O}_2$  на катоде, окисление  $\text{H}_2$  на аноде), т. к. повышается растворимость газов.

3. Рост давления позволяет увеличить температуру раствора, снизить поляризацию электродов,  $\Delta U_{\text{эл-та}}$ ,  $\Delta U_{\text{диф}}$  без повышения газонаполнения. При  $P = (30-50) \cdot 10^5$  Па температура равна  $120-160^\circ\text{C}$ , а при  $P = 200 \cdot 10^5$  Па температура составляет  $170-200^\circ\text{C}$ . Однако при  $T > 120^\circ\text{C}$  наблюдается коррозия стальных катодов и последующее осаждение Fe на катоде в виде губки, а также понижение стойкости

асбестовых диафрагм. При более высоких температурах необходим подбор новых материалов для диафрагмы, электродов, деталей электролизеров. Обычно используют  $P = (10-30) \cdot 10^5$  Па;  $T = 120^\circ\text{C}$ .

## **2.9. Новые направления в электрохимическом получении водорода**

С целью интенсификации процесса производства  $\text{H}_2$  и снижения удельного расхода электроэнергии для электролиза со щелочным электролитом ведутся научные разработки в следующих направлениях.

1. Разработка электродов с каталитически активной поверхностью к реакциям выделения  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ .

2. Развитие рабочей поверхности электродов (для увеличения силы тока); разработка проницаемых для газов форм электродов, в частности пористых электродов (для снижения газонаполнения и уменьшения межэлектродного расстояния).

3. Разработка электродов из оксидов металлов или их смесей для работы при высоких температурах.

4. Повышение рабочей температуры до  $120-200$  и  $800-1000^\circ\text{C}$ .

5. Осуществление процесса электролиза при повышенном давлении.

6. Применение новых конструкционных и защитных материалов (коррозионно-стойких при высоких температурах и давлениях).

Новыми направлениями для электрохимического получения  $\text{H}_2$  являются следующие:

– высокотемпературный электролиз водяного пара при  $T = 800-1000^\circ\text{C}$ ;  $i$  до  $30$  кА/м<sup>2</sup>;  $U = 1,3$  В с использованием твердых электролитов с анионной проводимостью по  $\text{O}^{2-}$ ;

– электролиз с твердополимерным электролитом (ТПЭ) с повышением температуры до  $150^\circ\text{C}$ ;  $i = 20$  кА/м<sup>2</sup>;  $U = 1,60-1,75$  В.

### **2.9.1. Интенсификация электрохимического получения водорода с твердополимерным электролитом**

Твердополимерный электролит представляет собой перфторуглеродный полимер с ионоактивными сульфогруппами (механически прочен, химически стоек, в смоченном состоянии обладает высокой удельной электропроводностью, переносчик заряда – гидротированный протон, т. е. электролит кислый). ТПЭ является также мембраной.

Внешне мембрана «Nafion» представляет собой оптически прозрачные в видимой части спектра листы толщиной от 0,1 до 1,0 мм. Вследствие инертности своей фторуглеродной основы этот ТПЭ чрезвычайно устойчив к химическим воздействиям (выдерживает кипячение в концентрированной азотной кислоте), механически прочен и термически стоек (до 100°C). Обычно он выпускается в протонированной или натриевой форме (H<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup> соответственно). Эквивалентная масса «Nafion» составляет от 900 до 1200 г в расчете на эквивалент сульфогрупп.

Исследования внутреннего строения ТПЭ «Nafion» показали, что он имеет двухфазную структуру (рис. 2.7). Основа полимера (гидрофобная фаза) состоит из фторуглеродных и эфирных цепей, расположенных в пространстве таким образом, что функциональные сульфогруппы группируются внутри сферических полостей диаметром порядка 40 Å. Система связанных узкими каналами полостей, содержащих гидратированные катионы, представляет собой вторую, гидрофильную, фазу мембраны.

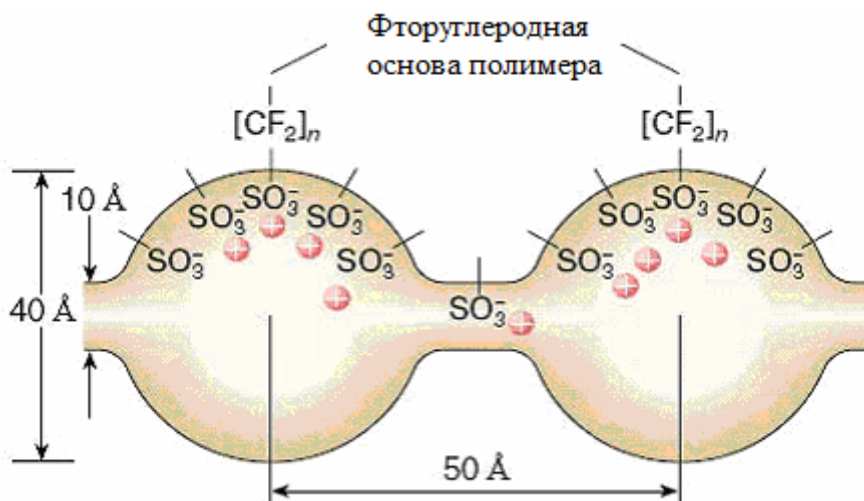


Рис. 2.7. Внутренняя структура ТПЭ «Nafion»

Перенос заряда в ТПЭ в простейшем случае осуществляется за счет перехода катионов с одной сульфогруппы на другую. Небольшие по размеру катионы могут легко переходить из одной полости в другую, тогда как движение анионов через узкие каналы затруднено из-за отталкивания от одноименно заряженных функциональных групп. Это свойство определяет возможность использования «Nafion» как ионо-селективных мембран, способных пропускать одни ионы и задерживать другие.

Главной особенностью «Nafion» является ее чрезвычайно высокая ионная проводимость. Коэффициент диффузии ионов  $\text{Na}^+$  в мембране «Nafion» составляет около  $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , что сравнимо с коэффициентом диффузии этих ионов в концентрированном водном растворе хлорида натрия.

Принцип работы твердополимерного электролизера представлен на рис. 2.8.

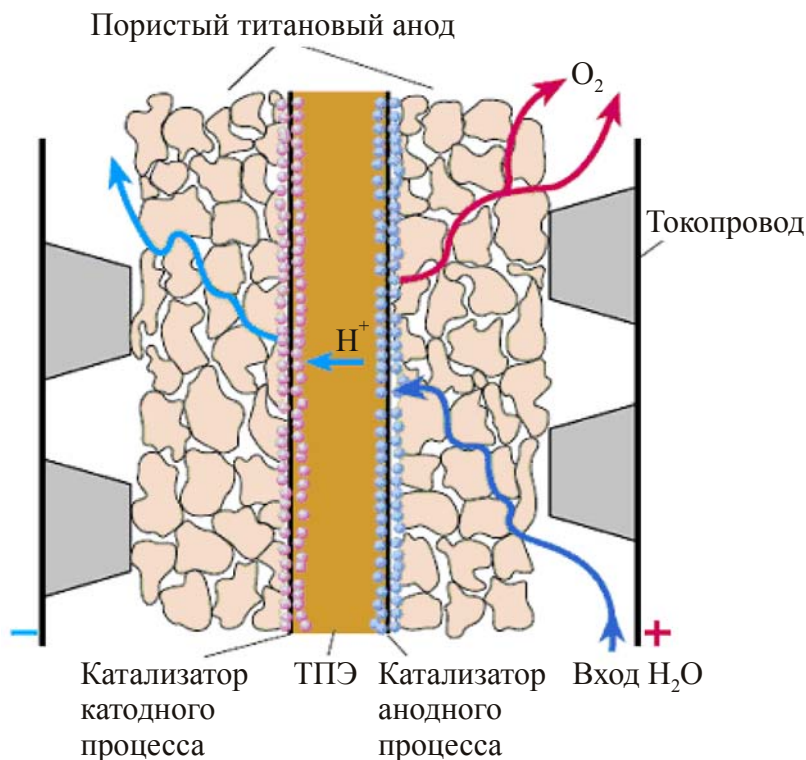
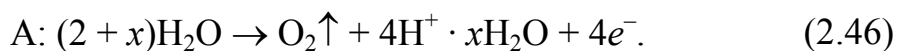
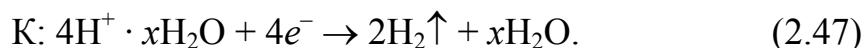


Рис. 2.8. Схема твердополимерного электрохимического генератора водорода и кислорода

Дистиллированная вода подается в анодное пространство электролизера и проникает через поры анода (пластина из пористого титана) к границе раздела электрод – ТПЭ. На этой границе происходит электроокисление воды с выделением кислорода:



Кислород удаляется из реакционной зоны через поры электрода, газонепроницаемость ТПЭ препятствует его проникновению в катодное пространство и образованию взрывоопасной гремучей смеси. По описанному выше механизму гидратированные протоны движутся через мембрану к катоду, где происходит их восстановление с выделением газообразного водорода:



Подобно кислороду, водород удаляется через систему пор катода и каналы токоподвода. Протекание катодной и анодной реакций стимулируется введением на границы раздела электроды – ТПЭ катализаторов – мелкодисперсных платины для катодного и оксида иридия (IV) для анодных процессов. Разработанные к настоящему времени технологии позволяют уменьшить количества применяемых благородных металлов до 0,1 мг в расчете на квадратный сантиметр поверхности электрода.

При  $i = 1 \text{ А/см}^2$  и  $T = 150^\circ\text{С}$   $\Delta U_{\text{мб}} = 0,38 \text{ В}$ ,  $U_{\text{эл-ра}} = 1,7 \text{ В}$ ; ресурс работы составляет более 5 тыс. ч.

Достоинства электрохимического получения водорода с ТПЭ:

1) высокая чистота газов; при высоких плотностях тока  $i = 20\text{--}30 \text{ кА/м}^2$  чистота получаемых  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  до 99,99%;

2) снижение  $W_m$ , т. к. электролит является одновременно и мембраной;

3) отсутствие влияния газонаполнения;

4) возможность интенсификации процесса (до  $30 \text{ кА/м}^2$ );

5) стабильность характеристик процесса электролиза за счет отсутствия износа электродов;

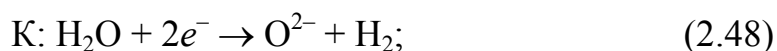
6) толщина ТПЭ 0,2–0,5 мм, толщина всей электролизной ячейки не превышает нескольких миллиметров;

7) возможность использования чистой воды.

### 2.9.2. Высокотемпературные электролизеры

Твердый электролит представляет собой оксидную керамику  $0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\{\text{CaO}, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3\}$  с ионной проводимостью по аниону кислорода  $\text{O}^{2-}$ .

Рабочие температуры 800–1000°C; плотность тока до  $30 \text{ кА/м}^2$ ; напряжение на электролизере 1,3 В. Процессы на электродах:



Электроды должны быть коррозионно-стойкими при 800–1000°C; механически прочными; иметь коэффициент термического расширения (к.т.р.), близкий к.т.р. электролита. Этим требованиям удовлетворяют Pt, Au, Ir.

Твердооксидные электролизеры для получения водорода (рис. 2.9) потребляют на 30% меньше электроэнергии, чем низкотемпературные (щелочные и твердополимерные) электролизеры.



Рис. 2.9. Высокотемпературный электролизер на 100 л водорода в час

При снижении потребления электроэнергии, вырабатываемой на «большой» базовой электростанции, например, в ночное время, «избыток» электричества используется в электролизерах, где в результате суммарной электрохимической реакции разложения воды выделяется чистый водород, который собирают в специальные емкости. Он может использоваться как питание топливных элементов для выработки дополнительной энергии и тепла в дневное время, когда потребление электроэнергии существенно возрастает, в том числе для снятия «пиковых нагрузок».

### 3. ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРА

Производство хлора и каустической соды – наиболее крупные по масштабам и наиболее важные по значению производства для химической промышленности. Хлор получают электрохимическим путем из природных хлоридов калия и натрия. Суммарная реакция:



Основные потребители хлора – органический синтез для производства хлорорганических продуктов (до 70%  $\text{Cl}_2$ ); получение хлоридов железа, алюминия; хлорной извести;  $\text{CaClO}_2$ ; очистка воды.

Промышленное получение хлора началось в 1785 г. окислением  $\text{HCl}$  оксидом  $\text{Mn (IV)}$ . В конце XIX в. были разработаны электрохимические методы.

*Сырье.* Раствор хлорида натрия получают:

1) из каменной соли, которую добывают шахтным или открытым способами; методом выщелачивания;

2) озерной соли (озеро Баскунчак): 97,2%  $\text{NaCl}$ ; 0,5%  $\text{MgCl}_2$ ; 0,4%  $\text{CaSO}_4$ ; 1,4%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,1–0,6% нерастворимых веществ;

3) природных буровых рассолов;

4) морской или океанической воды, которая используется в местах с жарким климатом. Для выпаривания морской воды используется солнечная энергия.

Очистка рассола:

1. От соединений  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , которые преждевременно забивают диафрагмы. Раствор обрабатывают содой и едким натром, в результате образуется крупнокристаллический осадок карбоната кальция и осадок гидроксида марганца. Допустимое содержание  $\text{Ca}^{2+}$  до 5 мг/л,  $\text{Mg}^{2+}$  – до 1 мг/л.

2. От  $\text{SO}_4^{2-}$ . Эти анионы приводят к преждевременному сгоранию графитовых анодов. Их удаляют с помощью хлорида бария или гидроксида бария, в осадок выпадает сульфат бария.

Очистка рассола осуществляется непрерывно в специальных аппаратах-осветлителях. После очистки раствор подогревают, нейтрализуют и подают на электролиз.

#### 3.1. Электрохимические способы получения хлора

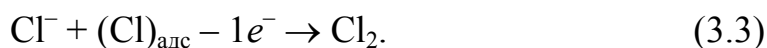
Из раствора хлорида натрия хлор получают тремя способами:

1) электролизом хлорида натрия с диафрагмой и твердым катодом;

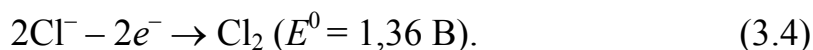


- 2) электролизом хлорида натрия с ртутным катодом;
- 3) электролизом хлорида натрия с ионообменной мембраной.

Анодные процессы во всех трех методах аналогичны и представляют собой две последовательно протекающие реакции:

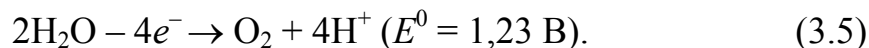


Суммарная анодная реакция:



Скорости процессов (3.2) и (3.3) сопоставимы и влияют на кинетику электродного процесса, поэтому перенапряжение выделения хлора не имеет логарифмической зависимости от плотности тока.

На аноде возможен побочный процесс:



Равновесный потенциал выделения хлора в насыщенном растворе хлорида натрия (5,5 н.) при 25°C составляет +1,34 В, т. е. процесс выделения кислорода должен преобладать. Поляризационные кривые выделения кислорода и хлора представлены на рис. 3.1.

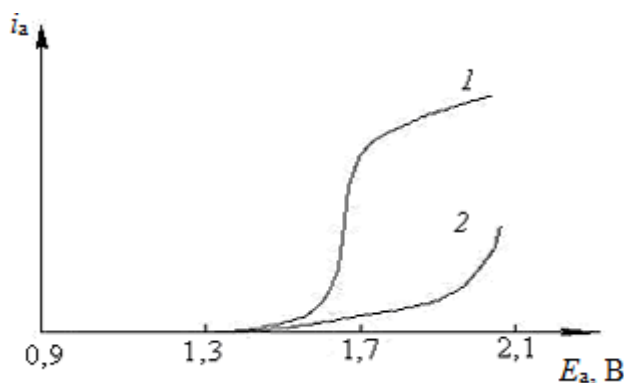


Рис. 3.1. Поляризационные кривые выделения  $\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$ :  
1 – кривая выделения  $\text{Cl}_2$ ; 2 – кривая выделения  $\text{O}_2$

Поляризационные кривые выделения хлора на различных материалах представлены на рис. 3.2.

Для преимущественного выделения хлора необходим анод с низким перенапряжением выделения хлора и высоким перенапряжением выделения кислорода. Выход по току кислорода увеличивается при увеличении pH, уменьшении концентрации ионов хлора, увеличении примесей  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{ClO}_3^-$ . Аноды должны обладать высокой химической стойкостью к влажному хлору,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}$ .

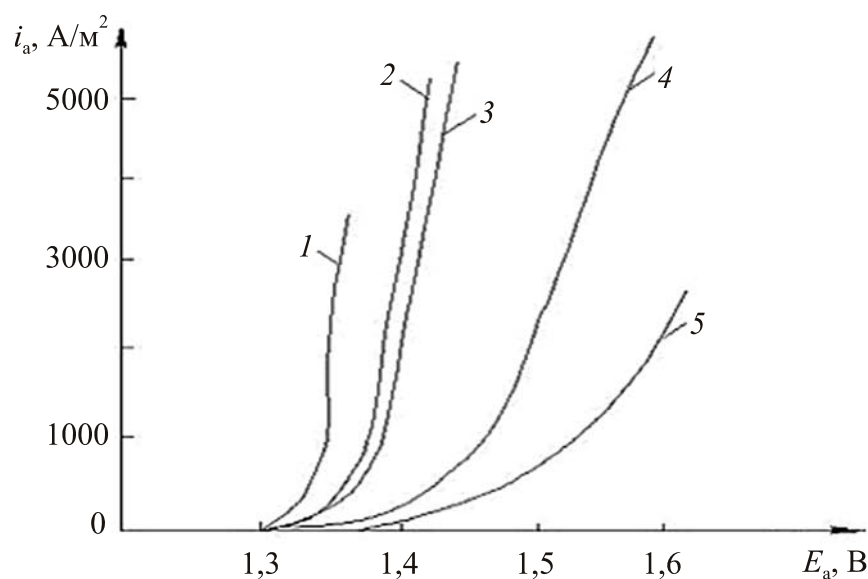


Рис. 3.2. Поляризационные кривые выделения хлора:  
 1 – платинированная платина; 2 – Pt–Ti; 3 – ОРТА при 70°C;  
 4 – графит при 80°C; 5 – графит при 75°C

Аноды изготавливают из магнетита,  $MnO_2$ , угля, графита, платины, ОРТА. В настоящее время используют графит, ОРТА. Сравнительная характеристика анодов приведена в табл. 3.1.

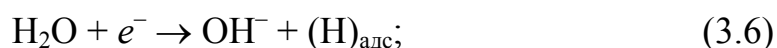
Таблица 3.1

### Сравнительная характеристика анодов

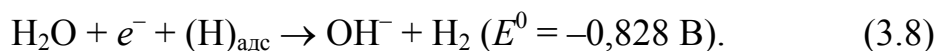
<p>Графитовые аноды становятся экономически невыгодными. Медленно разрушаются. Повышенная температура, высокая анодная плотность тока на острых краях приводят к увеличению механического и химического износа. Расход 3,5–6,0 кг/т <math>Cl_2</math>. Анодная плотность тока 0,8–1,0 кА/м<sup>2</sup>. Работают до 1 года. Хлор может содержать углекислый газ. Аноды шламят, и диафрагма выходит из строя</p>	<p>ОРТА с толщиной активного слоя 0,5 мкм работают 2–3 года при плотности тока 2000 А/м<sup>2</sup>. После разрушения слоя легко регенерируются. Отсутствует шлам. Хлор не загрязнен углекислым газом. Позволяют поддерживать стабильное межэлектродное расстояние. Анодная плотность тока 2,5–3,0 кА/м<sup>2</sup>, т. е. процесс интенсифицируется в 2 раза</p>
---	---

### 3.2. Электролиз с твердым катодом

При электролизе растворов хлорида натрия на катоде происходит выделение водорода:

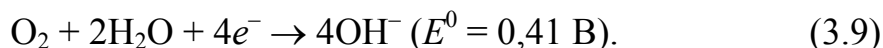


или



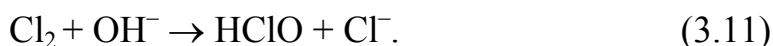
Используются катоды из стали ( $\eta_{\text{H}_2} = -0,3 \text{ В}$ ), кобальта, никеля.

Перспективно снижение катодного потенциала под током в результате деполяризации катода кислородом, который можно подавать к поверхности катода, где он будет восстанавливаться по реакции:

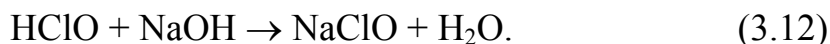


Таким образом, потенциал катода можно снизить до 0,3–0,4 В, т. е. на 0,7–0,8 В.

**Побочные анодные и катодные процессы.** Хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите. Его растворимость зависит от концентрации хлорида натрия и температуры. Реакции растворения хлора в электролите:

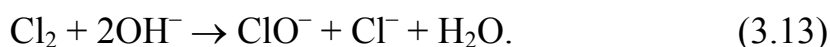


Хлорноватистая кислота диссоциирует очень слабо. Но если концентрация гидроксид-ионов будет увеличиваться в связи с диффузией или механическим перемешиванием гидроксида натрия, то произойдет нейтрализация хлорноватистой кислоты с образованием хорошо диссоциируемой соли:

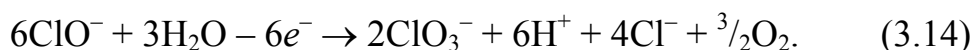


Реакция нейтрализации (3.12) сдвигает равновесие реакции гидролиза (3.10) вправо и способствует растворению новых порций хлора.

Электролиз может идти с преимущественным образованием гипохлорит-ионов (если гидроксид натрия поступает от катода в количестве, эквивалентном количеству образующегося хлора):

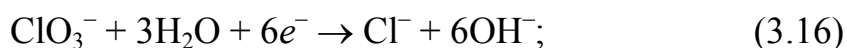
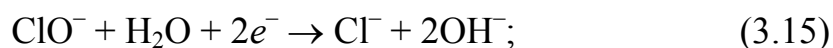


Гипохлорит-ионы могут окисляться до хлорат-ионов на аноде:



Протекающие побочные процессы уменьшают выход по току хлора, поэтому основным условием электролиза хлоридов с получением хлора и щелочи является максимально полное разделение продуктов.

На катоде протекают побочные процессы восстановления гипохлорита, хлората, растворенного хлора, что уменьшает выход по току гидроксида натрия:



Восстановление катионов натрия на катоде происходит не может, т. к. стандартный потенциал восстановления ионов натрия равен  $-2,714$  В, т. е. сильно отрицателен.

**Принцип работы электролизеров с твердым катодом.** В электролизерах используются диафрагма и катоды с отверстиями. Концентрация гидроксида натрия в катодном пространстве будет увеличиваться, при этом будет происходить миграция гидроксид-ионов в анодную область, и выход по току хлора будет уменьшаться.

С целью устранения подщелачивания анолита используют принцип противотока: электролит движется навстречу щелочи, перемещающейся к аноду вследствие электромиграции гидроксид-ионов и диффузии. Противоток тормозит и диффузию, и миграцию  $\text{OH}^-$ . Скорость противотока электролита приблизительно равна скорости движения гидроксид-ионов. Если скорость движения электролита меньше скорости переноса гидроксид-ионов, то гидроксид-ионы попадают в анодное пространство. Если же скорость движения электролита больше скорости переноса гидроксид-ионов, то хлор попадает в катодное пространство.

Реально создать условия, чтобы скорость движения электролита была равна скорости переноса гидроксид-ионов по всему сечению диафрагмы, не представляется возможным. В диафрагме движение электролита происходит через капиллярные поры: скорость движения электролита в центре поры больше, чем около стенки, а скорость гидроксид-ионов равномерна по всему сечению поры. Поэтому гидроксид-ионы частично проникают в анодное пространство, что отрицательно сказывается на выходе по току хлора.

Электролизер с твердым катодом представлен на рис. 3.3.

Влияние технологических параметров:

1. Исходная концентрация хлорида натрия. С увеличением концентрации хлорида натрия выход по току хлора увеличивается, а равновесный потенциал, растворимость хлора и выход по току кислорода уменьшаются.

2. Анодная плотность тока. При высоких концентрациях хлорида натрия она несущественно влияет на выход по току хлора и выбирается из экономических соображений.

3. Температура. С увеличением температуры растворимость хлора падает, электропроводность увеличивается, перенапряжение выделения хлора уменьшается, напряжение падает.

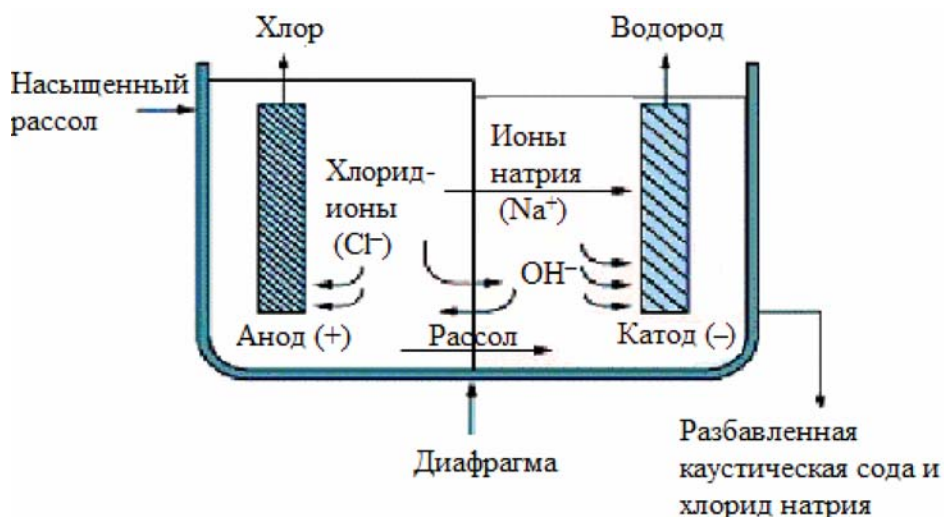


Рис. 3.3. Электролизер с твердым катодом

При электролизе с твердым катодом используют раствор хлорида натрия концентрацией 310–320 г/л, температура составляет 80–95°C. Выход по току хлора и гидроксида натрия равен 92–96%, концентрация гидроксида натрия в католите достигает 140–160 г/л.

Электролиз можно проводить и с горизонтально расположенными катодом и диафрагмой. Более легкий раствор хлорида натрия располагается над более тяжелым гидроксидом натрия. Это приводит к более полному разделению католита и анолита и увеличению выхода по току хлора, но требует больших площадей цеха на единицу токовой нагрузки.

### 3.3. Электролиз с ртутным катодом

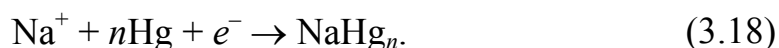
Электролиз с ртутным катодом включает две стадии:

- 1) электролиз с образованием хлора и амальгамы натрия;
- 2) разделение амальгамы с образованием гидроксида натрия, водорода и ртути.

На ртути или амальгаме высокое перенапряжение выделения водорода, низкое перенапряжение выделения натрия. Поэтому восстановление натрия протекает с высоким выходом по току и с деполяризацией в результате образования амальгамы натрия.

Соотношение между скоростями выделения водорода и натрия определяется плотностями тока. При малых плотностях тока выделение водорода является основным процессом. Перенапряжение выделения водорода зависит от плотности тока и pH. При pH = 7 оно наибольшее. При увеличении катодной плотности тока до 10 кА/м<sup>2</sup> выход по току водорода равен 0,2%.

Основной процесс на катоде:



Потенциал изменяется от  $-2,7$  В (при образовании натрия) до  $-1,84$  В (при образовании амальгамы натрия).

Напряжение разложения в методе с ртутным катодом  $U_p = E_a - E_k = 1,33 - (-1,84) = 3,17$  В. Поэтому ртутный метод связан с большими расходами электроэнергии по сравнению с диафрагменным методом ( $U_p = E_a - E_k = 1,33 - (-0,83) = 2,16$  В).

В процессе электролиза концентрация натрия в амальгаме постепенно увеличивается от места подачи ртути в электролизер до места вывода амальгамы (рис. 3.4). Концентрация натрия в амальгаме должна быть оптимальной, т. к. с ростом концентрации потенциал катода смещается в более электроотрицательную сторону. Амальгаму непрерывно отводят с поверхности катода. Она должна быть не сильно вязкой (вязкость увеличивается с ростом концентрации натрия). При содержании 0,7 мас. % натрия амальгама становится твердой даже при  $20^\circ\text{C}$ . Допустимая концентрация натрия 0,4–0,5 мас. % (регулируется скоростью протекания амальгамы через электролизер).

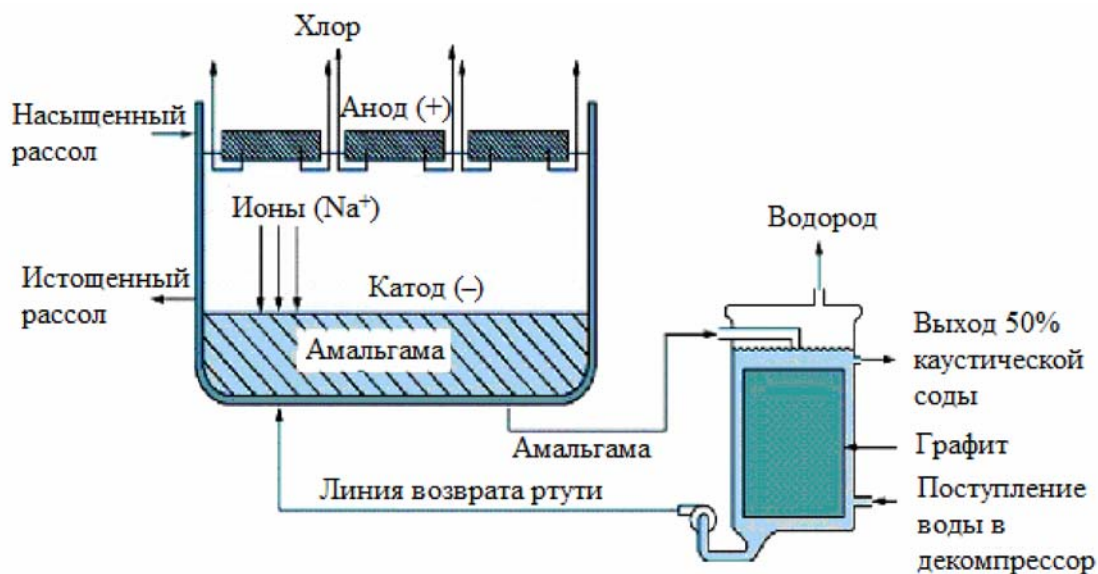


Рис. 3.4. Электролизер с ртутным катодом

Перенапряжение выделения водорода мало зависит от концентрации натрия в амальгаме, но очень чувствительно к загрязнению поверхности ртути и примесям в растворе. На них перенапряжение выделения водорода уменьшается. При электролизе чистых растворов поваренной соли выход по току амальгамы натрия стремится к 100%.

Выделение водорода увеличивает удельные затраты электроэнергии и образует взрывоопасную смесь хлора и водорода. При  $\text{pH} < 3$  на катоде преимущественно выделяется водород.

**Побочные процессы.**

Первый побочный процесс – это *выделение водорода*. Выход по току водорода увеличивается:

1) при наличии в растворе примесей солей тяжелых металлов;

2) при наличии в растворе значительного количества солей кальция, магния. На поверхности амальгамы образуются участки из гидроксидов, которые экранирует часть поверхности катода. Возникают катодные участки, работающие с высокой катодной плотностью тока, на которых образуется концентрированная амальгама, разлагающаяся со значительной скоростью с образованием водорода и гидроксида натрия:



3) когда кусочки разрушенного графитового анода попадают на поверхность амальгамы, способствуя тем самым дополнительному выделению водорода.

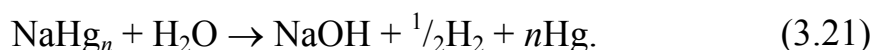
В результате содержание водорода в хлоре, полученном ртутным методом, достигает 1,0–1,5%, в то время как в диафрагменном способе не превышает 0,5%.

Второй побочный процесс – *восстановление газообразного хлора*. Из-за малого межэлектродного расстояния хлор может достичь поверхности катода и восстанавливаться на катоде:



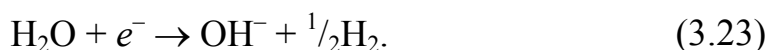
**Условия электролиза.** Для исключения подщелачивания раствора вследствие разложения амальгамы необходимо использовать тщательно очищенные растворы хлорида натрия. Для подавления процесса выделения водорода используют высокие плотности тока (3–8  $\text{kA/m}^2$ ). При увеличении температуры увеличивается скорость саморазложения амальгамы. Поэтому повышать температуру можно только одновременно с плотностью тока. При плотности тока 8  $\text{kA/m}^2$ , температуре 75–80°C и концентрации хлорида натрия 310–312 г/л выход по току составляет 92–96%.

**Разложение амальгамы натрия.** Разложение амальгамы натрия протекает по реакции:



Этот процесс можно представить как две одновременно протекающие электрохимические реакции:





Вследствие высокого перенапряжения выделения водорода на ртути процесс выделения водорода протекает медленно. Для его ускорения в амальгаму вводят графит, имеющий низкое перенапряжение выделения водорода и не образующий амальгаму с ртутью. При этом образуется короткозамкнутый гальванический элемент:



Значение ЭДС гальванического элемента составляет:  $E_{г.э} = E_{к} - E_{а} = -0,828 - (-1,84) = 1,01 \text{ В}$ .

Сила тока, проходящая через гальванический элемент, тем больше, чем ниже перенапряжение выделения водорода на графите.

Недостатки графита: сравнительно высокое перенапряжение выделения водорода, высокое удельное сопротивление, малая механическая прочность. Для снижения перенапряжения выделения водорода на углеводе его пропитывают солями хрома и молибдена.

На скорость разложения амальгамы влияют следующие факторы:

1) концентрация натрия в амальгаме: с ее увеличением возрастает скорость разложения;

2) температура. При ее увеличении до 70–80°C скорость разложения растет, т. к. уменьшается удельное сопротивление электролита и перенапряжение выделения водорода;

3) концентрация щелочи. Максимальная скорость разложения амальгамы наблюдается при концентрации гидроксида натрия в растворе 200 г/л, но в практических условиях концентрация щелочи составляет 620–650 г/л;

4) перемешивание амальгамы.

Для электролиза с ртутным катодом применяются следующие конструкции электролизеров:

1) с горизонтальным расположением электродов;

2) с вертикальным расположением электродов;

3) с горизонтальным вращающимся катодом.

### 3.4. Метод с ионообменной мембраной

Электролиз с ионообменной мембраной (ИОМ) дает возможность получить чистую каустическую соду, не содержащую хлорид натрия.

Используемые ионообменные мембраны должны обладать селективностью и эластичностью. Они зависят от типа полимерной матрицы, функциональной группы, степени гидрофильности и набухания, температуры, природы и концентрации внешнего электролита.



В этом методе значительно возрастают требования к чистоте раствора и содержанию в нем катионов кальция и магния, которые приводят к образованию осадка внутри мембраны и на ее поверхности. Это увеличивает сопротивление и падение напряжения на мембране. Такое же действие оказывают ионы железа. Поэтому перед электролизом необходима очистка раствора на ионообменных колонках.

Наиболее простой вариант электролиза с ИОМ – процесс, проводимый в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной. В данном методе используется независимая циркуляция анолита и католита через анодное и катодное пространства. Электролизер с ИОМ представлен на рис. 3.5.

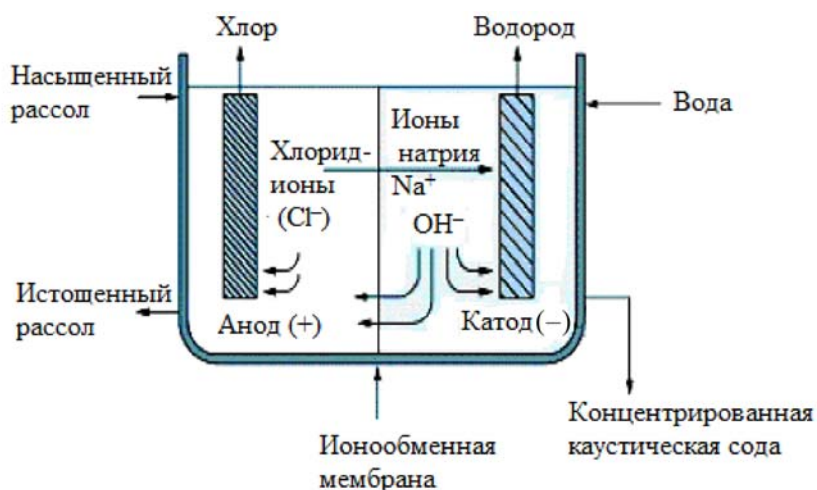


Рис. 3.5. Мембранный электролизер

Схематично процесс электролиза с мембраной «Nafion» представлен на рис. 3.6.

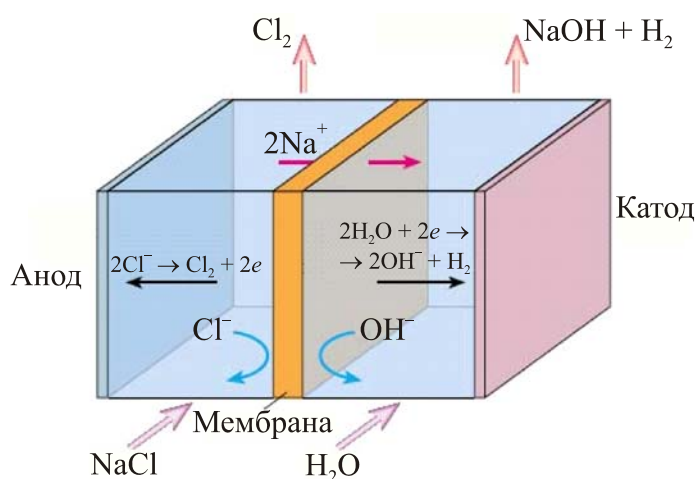


Рис. 3.6. Процесс электролиза с мембраной «Nafion»

Частично вода из анодного пространства попадает в катодное пространство благодаря электроосмосу и переносу в виде гидратной оболочки.

Концентрация получаемой щелочи и ее чистота зависят от условий электролиза, качества и селективности ионообменной мембраны.

Выход по току (ВТ) гидроксида натрия снижается с увеличением его концентрации. Данная зависимость представлена на рис. 3.7.

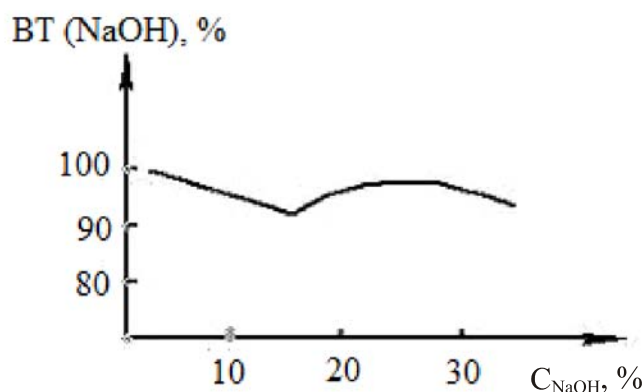


Рис. 3.7. Зависимость выхода по току NaOH от концентрации NaOH в анодном пространстве

Это связано с увеличением доли тока, переносимого гидроксид-ионами, и попаданием щелочи в анодное пространство.

В концентрированных щелочных растворах снижается активность воды в мембране, т. е. уменьшается подвижность ионов в мембране и увеличивается ее сопротивление. Причем активность катионов натрия снижается сильнее, чем активность гидроксид-ионов. Попадание гидроксид-ионов в анодное пространство приводит к уменьшению выхода по току хлора, т. к. при подщелачивании анолита растет выход по току кислорода и образование перхлората натрия. Поэтому в анодное пространство вводят соляную кислоту. Выход по току незначительно увеличивается с увеличением концентрации хлорида натрия.

**Условия электролиза.** Выход по току каустической соды на современных катионообменных мембранах при рабочих концентрациях составляет 95–97%, максимальная концентрация щелочи 40%.

**Температура электролиза.** Выбор температуры зависит от температуры разрушения полимерного материала: ионообменная мембрана МК-40 может работать при температуре до 60–75°C, другие мембраны – при температуре до 70–90°C, что повышает выход по току.

*Плотность тока* составляет 4–5 кА/м<sup>2</sup>. Выход по току мало зависит от плотности тока. При увеличении плотности тока повышается напряжение электролизера, увеличивается производительность единичного электролизера и уменьшается составляющая себестоимости продукции. Поэтому, несмотря на увеличение напряжения на электролизере, плотность тока увеличивают.

*Электродные материалы.* Аноды выполняют из ОРТА, которые изготавливаются в виде сетки; катоды – из мягкой стали (дешевая, легко обрабатывается). Для уменьшения перенапряжения выделения водорода на сталь наносят никель, кобальт, серебро. Перенапряжение выделения водорода составляет 100–120 мВ при температуре 80°С в щелочном растворе при плотности тока 3 кА/м<sup>2</sup>.

*Электролизеры* используют с биполярными электродами с количеством ячеек до 90 шт.; плотность тока 2,0–3,8 кА/м<sup>2</sup>; напряжение 3,8–3,9 В; межэлектродное расстояние 3–6 мм; удельные энергозатраты 2500–2700 кВт · ч/т.

Перспективным направлением в электролизе с ИОМ является создание ячейки с нулевым межэлектродным расстоянием и жестким соединением мембран. Комбинация высокопроводящей мембраны с электродным материалом, имеющим развитую поверхность, получила название твердополимерного электролита (ТПЭ).

При плотности тока 2 кА/м<sup>2</sup> напряжение на электролизере ТПЭ составляет 2,8 В, удельные энергозатраты 2000 кВт · ч/т. Это на 20–30% меньше, чем в обычном мембранном электролизере. В качестве мембраны используют фторированную ИОМ с карбоксильными группами, т. к. потери напряжения на ней ниже на 0,1–0,3 В, чем на мембране с SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, при плотности тока 1,60–2,15 кА/м<sup>2</sup> и концентрации хлорида натрия 150–300 г/л. Концентрация получаемого гидроксида натрия 15–50 мас. %. Аноды – металлы платиновой группы, их сплавы, оксиды, бориды, карбиды. Катоды – сталь, нержавеющая сталь, кобальт, никель, сплавы никеля и железа. Электрокаталитический металл должен быть пористым и тонкоизмельченным, с развитой удельной поверхностью катализатора до 10 м<sup>2</sup>/г.

Аноды, катоды, мембраны могут быть изготовлены как единое целое, а могут быть нанесены на токопроводящие насадки и плотно прижаты к мембране. Сравнительная характеристика электролизеров с ТПЭ и мембраной «Nafion» приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Составляющие напряжения  
для мембранного электролизера и электролизера с ТПЭ**

Составляющая напряжения, В	Электролизер с ТПЭ	Мембранный электролизер
Потенциал разложения	2,2	2,2
Падение напряжения: в электроподводах	<0,1	<0,1
в электрических контактах	0,1–0,3	0,1–0,3
в мембране	0,5	0,5
в электролите	–	0,6–0,8
Перенапряжение катода	<0,1	0,2–0,4
Перенапряжение анода	0,1	0,1
Напряжение электролизера	3,1–3,4	3,8–4,1

Достоинства электролизеров с ТПЭ по сравнению с традиционными:

1) напряжение электролизера уменьшается, т. к. исключаются потери напряжения в газонаполненном электролите;

2) на 20–30% увеличивается срок службы мембран, отсутствует их биение;

3) компактность электродов.

Недостатки:

1) необходимость организации эффективного подвода и отвода реагентов, выделяющихся газов;

2) необходимость наличия минимального и стабильного напряжения в контактах;

3) трудность изготовления, дороговизна.

Сравнительная характеристика диафрагменного, ртутного электролиза и электролиза с ИОМ представлена в табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Сравнительная характеристика  
методов получения хлора и щелочи**

Показатель	Диафрагменный метод	Ртутный метод	Метод с ИОМ
1	2	3	4
Чистота исходного рассола	Очистка от $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ; $C_{\text{исх}} = 310\text{--}312$ г/л	pH = 3. $C_{\text{исх}} = 310\text{--}315$ г/л	pH = 2,5–3,5. $C_{\text{исх}} = 200$ г/л
		Повышенные требования к сырью. Дополнительная стадия очистки – пропускание рассола через ионообменные колонки	

Продолжение табл. 3.3

1	2	3	4
Степень превращения, %	45–55. Повышение нецелесообразно, т. к. увеличивается $C_{\text{NaOH}}$ в катодном пространстве и невозможно предотвратить проникновение NaOH в анодное пространство	Не более 17. Это обусловлено зависимостью потенциала разряда $\text{Na}^+$ и $\text{Cl}^-$ от их активности в растворе, а также растворимостью $\text{Cl}_2$ . При уменьшении $C_{\text{Cl}^-}$ увеличивается растворимость $\text{Cl}_2$ в рассоле и скорость его восстановления на катоде	70
Параметры электролиза: а) $T$ , °С	80–90. Снижаются $\eta_{\text{H}_2}$ ; $\eta_{\text{Cl}_2}$ ; $\Delta U_{\text{эл-га}}$ , растворимость $\text{Cl}_2$	75–80. Ограничена скоростью разложения амальгамы	80–90. Зависит от типа мембраны. Повышение температуры увеличивает коэффициент диффузии NaOH через мембрану, но снижает $\Delta U_{\text{мембр}}$
б) $i$ , $\text{kA/m}^2$	1,5–2,5	3–8 (возможно до 10)	3–4
в) $\Delta U_{\text{эл-ра}}$ , В	3,3–3,5	4,3–4,5	с ИОМ: 3,8–4,1 с ТПЭ: 2,9–3,2
г) $W_m$ , $\text{kBt} \cdot \text{ч/т NaOH}$	2750	3200	с ИОМ: 2500–2700 с ТПЭ: 2000–2200
Экономические показатели: а) себестоимость NaOH	Экономится электроэнергия за счет снижения напряжения	Принята за 100%	Экономится электроэнергия за счет снижения напряжения. Снижаются затраты на выпарку по сравнению с диафрагменным методом (т. к. $C_{\text{NaOH}}$ больше; NaCl уменьшается). Суммарные энергозатраты ниже на 25–40% (по сравнению с диафрагменным методом)

1	2	3	4
б) стоимость применяемых материалов	<p>Самые низкие капитальные затраты и невысокая доля стоимости оборудования в себестоимости продукции</p> <p>Дополнительное снижение капитальных затрат достигается при переводе действующих производств на мембранный метод с использованием существующих производственных площадей. При этом может быть использована большая часть оборудования на стадиях переработки <math>Cl_2</math> и <math>H_2</math> и очистки рассола.</p> <p>Диафрагменные и ртутные электролизеры могут быть преобразованы в мембранные при минимальных затратах и с увеличением мощности примерно в 2 раза</p>	–	<p>Уступает традиционным, т. к. ИОМ являются дорогим материалом. Доля стоимости ИОМ может быть снижена за счет увеличения плотности тока и срока службы мембраны</p>
<p>Получаемые продукты:</p> <p>а) NaOH</p>	<p>100–140 г/л NaOH и 160–180 г/л NaCl. Необходимо выпаривание. При концентрировании в результате выпаривания NaCl выпадает в твердом виде. Необходима фильтрация. NaCl идет на приготовление рассола. После выпаривания и плавления твердый NaOH содержит 3% NaCl и 1% <math>Na_2CO_3</math>. NaCl удаляют:</p> <p>а) добавлением <math>Na_2SO_4</math> и охлаждением. Осаждается <math>Na_2SO_4 \cdot NaOH</math>;</p> <p>б) добавлением аммиака.</p> <p>Образуется два несмешиваемых слоя, причем в аммиачный слой уходит NaCl (остаток 0,08%)</p>	<p>Получается жидкая товарная щелочь 620–750 г/л. Затем получают твердый продукт выпариванием и плавлением</p>	<p>Получаются сравнительно концентрированные растворы, близкие по чистоте к полученным ртутным методом (0,03–0,05% NaCl). Концентрация NaOH 30–35%.</p> <p>Это выше, чем в диафрагменном, но ниже, чем в ртутном методе. Необходимо выпаривание. Но для целлюлозно-бумажной промышленности годятся 12–15%-ные растворы NaOH, которые отбираются и не концентрируются</p>

1	2	3	4
б) Cl <sub>2</sub>	Содержит большое количество влаги. Подвергают сушке и сжижению. Нежелательно присутствие H <sub>2</sub> (при содержании 4% H <sub>2</sub> образуется взрывоопасная хлороводородная смесь). Содержит примеси водорода		Не содержит примеси H <sub>2</sub> , что позволяет увеличить степень его сжижения
в) H <sub>2</sub>	Промывают водой и сушат H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Содержит 50–80 мг Hg на 1 м <sup>3</sup> . Частично ртуть отделяется в ловушках трубопроводов. После охлаждения H <sub>2</sub> в аммиачном холодильнике (до –45°C) концентрация Hg до 0,001 мг/м <sup>3</sup>	Промывают водой и сушат H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Пути интенсификации хлорного производства	а) увеличение <i>i</i> : снижаются капитальные затраты. Необходимы малоизнашиваемые аноды (МИА); б) укрупнение электролизеров от 5 до 25 кА: капитальные затраты снижаются на 40 % (на 100 тыс. т Cl <sub>2</sub> в год)	а) увеличение токовой нагрузки за счет внедрения МИА и снижения межэлектродного расстояния (с 3–5 до 0,5–1,0 мм) и увеличения <i>i</i> (с 8–10 до 13 кА/м <sup>2</sup> ); б) ведение процесса при полном погружении анода в Hg. Пленка рассола на границе анод – Hg предотвращает короткое замыкание, тогда <i>i</i> возрастает до 18–30 кА/м <sup>2</sup> . <i>U</i> <sub>эл-ра</sub> в тех же пределах, что и на существующих электролизерах	а) увеличение <i>C</i> <sub>NaOH</sub> до 50% дает получение товарного продукта (нет выпаривания); б) совершенствование конструкции электродов, использование ТПЭ, МИА, электролиз под давлением, деполяризация катода для снижения <i>U</i> <sub>эл-ра</sub> ; в) снижение <i>C</i> <sub>NaCl</sub> в получаемом NaOH; г) создание автоматических систем управления процессом

Таким образом, производство Cl<sub>2</sub>, NaOH и H<sub>2</sub> по мембранному методу характеризуется следующими преимуществами по сравнению с другими методами:

1) более продолжительный срок службы без переборки электролизеров;

2) возможность изменять в широких пределах токовую нагрузку на электролизерах без ухудшения показателей процесса (т. е. экономично расходуется электроэнергия);

3) отсутствие операции регулирования межэлектродного расстояния и сбора амальгамного масла (ртутный метод), а также операции приготовления асбестовой пульпы, ее насасывания и смывания диафрагмы (диафрагменный метод);

4) мембранные электролизеры занимают на 50% меньше производственных площадей, чем диафрагменные или ртутные той же производительности;

5) мембранное производство имеет пониженные капитальные затраты (за счет большой единичной мощности электролизеров).



#### 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

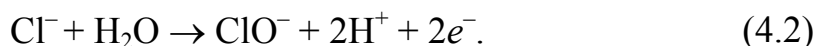
Водный раствор гипохлорита натрия, обладающий высокой бактерицидной активностью и окислительным действием, находит широкое применение в различных отраслях человеческой деятельности. Технический гипохлорит натрия (6–8 г/л) является наиболее предпочтительным реагентом на стадии предварительного окисления и для стерилизации воды перед подачей ее в распределительную сеть, для дезинфекции насосных станций и водонапорных башен, канализации, вспомогательных устройств, воды плавательных бассейнов и прудов, для разрушения животных и растительных микроорганизмов, устранения запахов (особенно образующихся из серосодержащих веществ), обезвреживания промышленных стоков, например, от цианистых соединений. Гипохлорит натрия (0,3–0,4 г/л) находит широкое применение в пищевой промышленности для дезинфекции с целью уничтожения ракообразных и моллюсков, для борьбы против бактериофагов в сыроваренной промышленности, для дезинфекции резервуаров, загонов для скота, входит в состав синтетических моющих средств, используемых в бытовой химии, является окислителем в металлургии цветных металлов. В медицине гипохлорит натрия (0,3–0,5 г/л) применяют как антисептический раствор для орошения инфицированных ран, в стоматологии – для обработки корневых каналов.

Получают гипохлорит натрия электролизом раствора NaCl без диафрагмы.

##### *Процессы на электродах.*



Возможно также протекание следующей реакции:

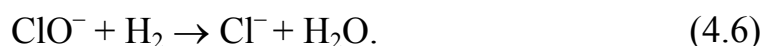


В объеме раствора:

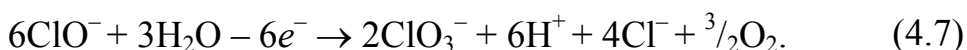


##### *Побочные процессы.*

В объеме раствора:



Гипохлорит натрия диссоциирует ( $\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ), и  $\text{ClO}^-$  может вступать в побочные реакции окисления на аноде:



Процесс (4.7) протекает при менее электроположительном потенциале, чем разряд  $\text{Cl}^-$ , поэтому по мере накопления  $\text{ClO}^-$  реакция будет протекать интенсивнее.

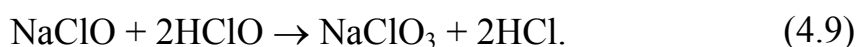
**Требования к электролизу.**

1. Проводить электролиз без перемешивания с минимальным перенапряжением выделения хлора и невысокой  $C_{\text{ClO}^-}$  в прианодном слое. Отсутствие перемешивания благоприятствует образованию  $\text{ClO}^-$ , т. к. затрудняется подход  $\text{ClO}^-$  к электродам.

2. Для устранения побочных процессов использовать для электролиза нейтральные растворы ( $\text{pH} = 7$ ). Если  $\text{pH} > 7$ , на аноде усиливается выделение  $\text{O}_2$ . Если  $\text{pH} < 7$  (есть свободная  $\text{HCl}$ ), образуется хлорноватистая кислота:



которая окисляет  $\text{NaClO}$  до хлората:



3. Для предотвращения восстановления  $\text{ClO}^-$  на катоде вводить в раствор добавки, которые образуют на катоде пленки, препятствующие соприкосновению  $\text{ClO}^-$  с катодом:  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – 4–10 г/л (дает окрашенные растворы); соли кальция;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Добавки также смещают потенциал восстановления  $\text{ClO}^-$  в электроотрицательную сторону. Катоды можно изготавливать из вентильных металлов с покрытием из оксидов платины и оксидов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$  (толщина пленки  $\delta \approx 10^{-4}$ – $10^{-3}$  мкм, пористость 85%).

4. Повышение плотности тока благоприятно сказывается на получении  $\text{NaClO}$ . Значение плотности тока зависит от материала анода. Для графита  $i = 1,4$  кА/м<sup>2</sup>, для ОРТА  $i = 1,5$ – $2,0$  кА/м<sup>2</sup>.

5. Температура 20–25°C. Повышение температуры снижает выход по току  $\text{NaClO}$ , т. к. увеличивается выход по току кислорода за счет уменьшения перенапряжения выделения кислорода.

6. Применять электролизеры с горизонтальным и вертикальным расположением электродов. При горизонтальном расположении электродов (катод над анодом) более плотная щелочь равномерно опуска-

ется, навстречу ей поднимается  $\text{Cl}_2$  и продукты его гидролиза;  $\text{H}_2$  поднимается с катода вверх и не перемешивает раствор.

7. ВТ ( $\text{NaClO}$ )  $\approx 86\%$  при концентрации активного хлора 15 г/л.

8. Применять электролизеры проточного и периодического действия. Исходный очищенный раствор содержит 150–160 г/л  $\text{NaCl}$ .

## 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАТОВ

Соли хлорной кислоты (хлораты) используются в органическом синтезе, пиротехнике, в производстве спичек, гербицидов, красящих веществ, перхлоратов ( $\text{ClO}_4^-$ ). Наиболее применимы  $\text{NaClO}_3$  и  $\text{KClO}_3$  (бертолетова соль).

Хлораты можно получать электролизом раствора  $\text{NaCl}$  в бездиафрагменном электролизере.

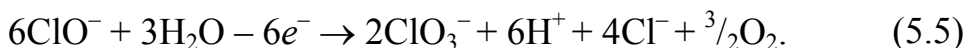
*Процессы на электродах.*



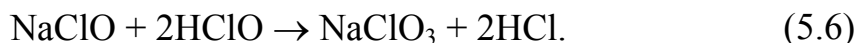
Хлорноватистая кислота взаимодействует со щелочью:



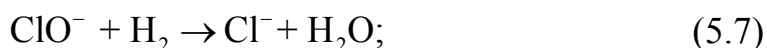
Образующиеся анионы  $\text{ClO}^-$  окисляются на аноде:



В растворе протекает химическая реакция:



Выделяющийся на катоде водород может восстанавливать ионы  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ :



Для предотвращения протекания побочных реакций вводят добавку  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Таким образом, получение хлоратов возможно в результате:

- 1) химического окисления  $\text{NaClO}$  хлорноватистой кислотой;
- 2) анодного окисления иона  $\text{ClO}^-$ .

Соотношение между скоростями реакций зависит от условий электролиза.

Для получения хлоратов обычно используют концентрированные растворы (до 280 г/л)  $\text{NaCl}$ , т. к. при уменьшении концентрации исходного раствора ВТ ( $\text{ClO}_3^-$ ) уменьшается.

Аноды – графитовые, металлооксидные (ОРТА, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ti–PbO<sub>2</sub>, ПТА). Графитовые аноды разрушаются, особенно при  $i = 0,8–1,0$  кА/м<sup>2</sup> и увеличении температуры от 40 до 50°C. Оптимальный износ графитовых анодов 6–8 кг/т ClO<sup>-</sup>. Для МИА  $i = 1,5–3,5$  кА/м<sup>2</sup>. С повышением анодной плотности тока ВТ (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) увеличивается.

Так как получение хлората протекает не только по электрохимической, но и по химической реакции, то процесс характеризуется объемной плотностью тока (или концентрацией тока). **Объемная плотность тока ( $i_{об}$ )** – это отношение силы тока, проходящего через электролизер, к объему электролита (единица измерения – ампер на литр).

Для химической стадии целесообразно увеличить время пребывания раствора в электролизере, т. е. проводить процесс с низкой  $i_{об}$ . Обычно  $i_{об} \approx 10$  А/л и более.

При значении рН = 6,0–6,8 скорость химической реакции максимальна (рис. 5.1). Значение рН поддерживают постоянным, вводя HCl и используя буферные свойства бихромата в этой области рН:

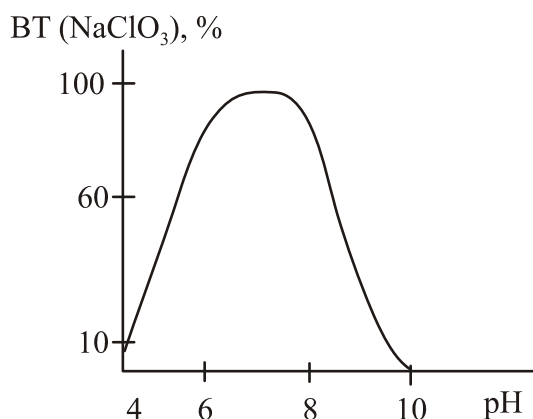
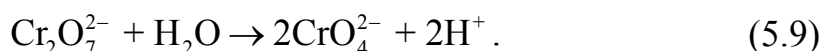


Рис. 5.1. Влияние рН раствора на выход по току хлората

При увеличении температуры ВТ (NaClO<sub>3</sub>) уменьшается (рис. 5.2).

При интенсивном перемешивании ВТ (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) уменьшается. Поэтому для увеличения суммарного выхода по току процесс ведут при небольших  $i_{об}$  и интенсивной циркуляции раствора через выносной дозреватель, в котором происходит химический процесс окисления ClO<sup>-</sup> в ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>. В этом случае электролизер служит как бы генератором NaClO.

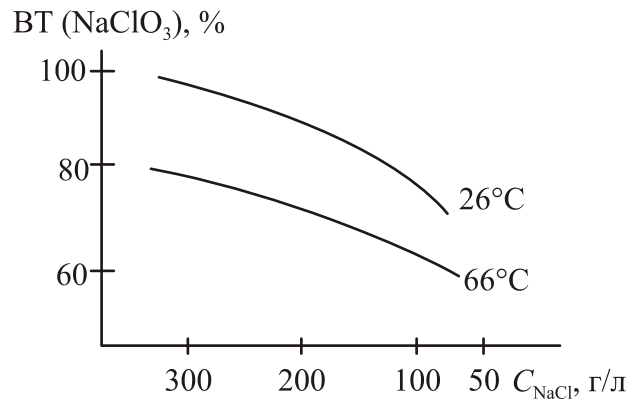


Рис. 5.2. Зависимость выхода по току от концентрации хлорида натрия при различных температурах

На графитовом аноде  $ВТ(ClO_3^-) = 83-85\%$ , на МИА  $ВТ(ClO_3^-) = 94-96\%$ .

В настоящее время электролизеры используются совместно с дозревателями (рис. 5.3).

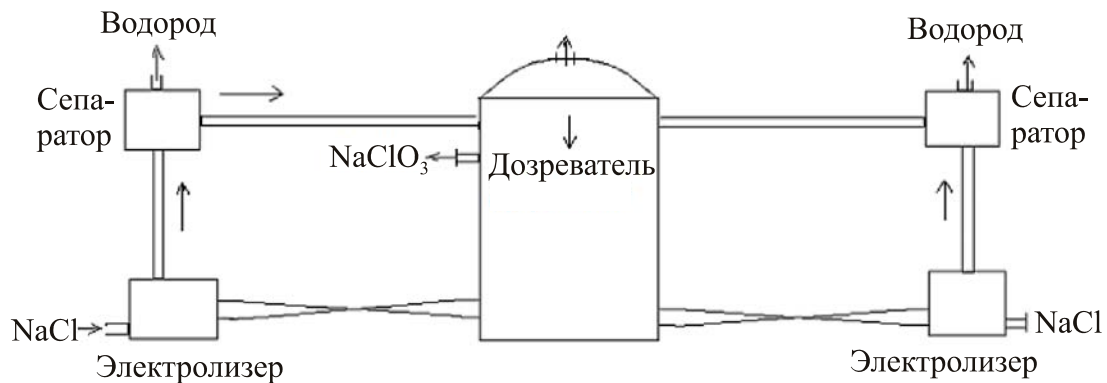


Рис. 5.3. Схема получения хлората натрия

В электролизерах протекает электролиз водного раствора хлорида натрия с образованием  $NaClO$  и  $HClO$ . Электролит за счет подъемной силы  $H_2$  поднимается по трубам и поступает в сепараторы, где отделяется от жидкости. Далее электролит поступает в дозреватель, где при повышении температуры идет химическая реакция. После накопления  $NaClO_3$  до  $550-600$  г/л раствор отводят.  $NaClO_3$  получают в твердом виде либо выпариванием, либо вымораживанием при охлаждении до  $-2-(-10)^\circ C$ .

Определяющим фактором в выборе технологической схемы производства  $NaClO_3$  является соотношение цен на пар и на электричество.

## 6. ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРХЛОРАТОВ

Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  – наиболее сильная и стабильная из всех кислородсодержащих кислот хлора. Используется в аналитической практике, гальваностегии, фотографии; как растворитель органических веществ и катализатор. Соли хлорной кислоты ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) используются в пиротехнике, фотографии; как компоненты при изготовлении ракетного топлива.

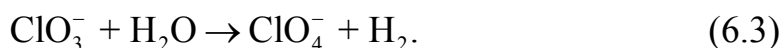
### 6.1. Получение перхлоратов

Электрохимическое получение перхлоратов возможно двумя способами: электролизом хлоратов и электролизом  $\text{NaCl}$ .

1. *Электролиз хлоратов* (электролит не должен содержать  $\text{Cl}^-$ ).

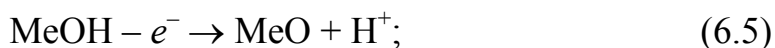
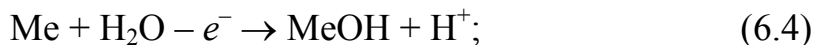


Суммарная реакция:

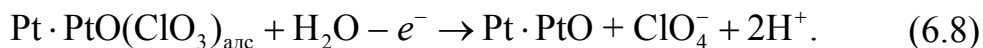


В процессе электролиза заметного изменения рН не происходит.

Наиболее вероятным механизмом является механизм с участием кислорода, генерируемого на поверхности анода:



Например, для платинового анода:



Возможно также образование радикалов  $\cdot\text{ClO}_3$ , которые затем превращаются в ионы  $\text{ClO}_4^-$ .

Побочный анодный процесс – выделение кислорода – усиливается при малой концентрации  $\text{ClO}_3^-$  в растворе. В присутствии  $\text{Cl}^-$  выход по току  $\text{ClO}_4^-$  уменьшается, т. к. идет процесс выделения хлора. Ионы  $\text{Cl}^-$  могут образовываться на катоде вследствие восстановления  $\text{ClO}_3^-$  на

катоде, которое предотвращают введением 2–5 г/л  $K_2Cr_2O_7$  (нельзя для  $PbO_2$ -анодов).

**Условия электролиза.** Используются малоизнашиваемые аноды: Pt, ПТА,  $PbO_2$  на титановой основе, которые определяют выход по току и потенциал анода (рис. 6.1).

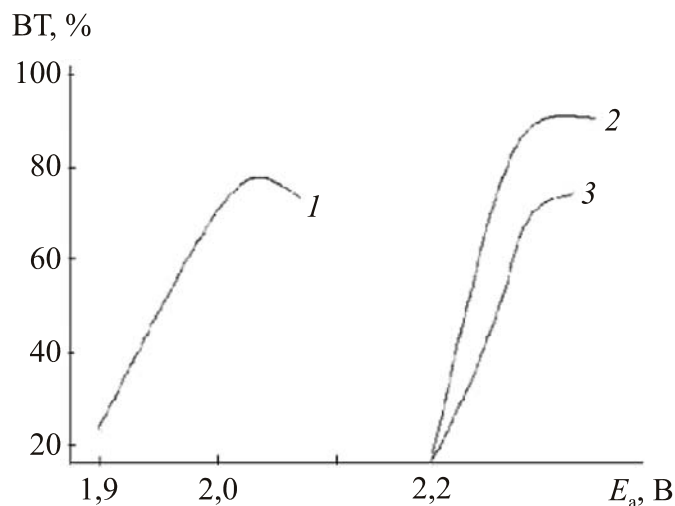


Рис. 6.1. Зависимость выхода по току от материала анода:  
1 –  $PbO_2$  на титановой основе; 2 – Pt; 3 – ПТА

Исходная концентрация  $NaClO_3$  500–700 г/л.

Конечная концентрация  $NaClO_4$  200–1000 г/л (за счет увеличения молекулярного веса и испарения воды).

pH = 6,5–7,0.

Температура 35–60°C. При уменьшении температуры напряжение на электролизере и выход по току ВТ ( $ClO_4^-$ ) увеличиваются (рис. 6.2).

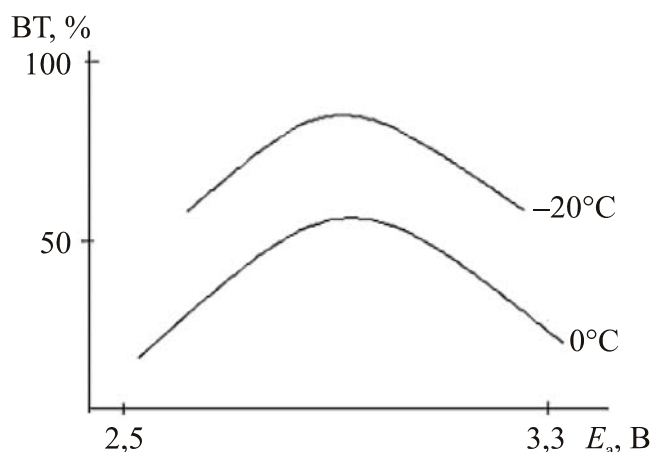


Рис. 6.2. Зависимость выхода по току перхлората от температуры



Для платинового анода плотность тока составляет  $7 \text{ кА/м}^2$ , катодная плотность тока  $i_k = 1\text{--}2 \text{ кА/м}^2$ .

Начальный ВТ ( $\text{NaClO}_4$ ) = 95%, в конце электролиза ВТ ( $\text{NaClO}_4$ ) = 40% (конечная концентрация  $\text{NaClO}_3$  составляет 50 г/л). Средний ВТ ( $\text{NaClO}_4$ ) = 85%.

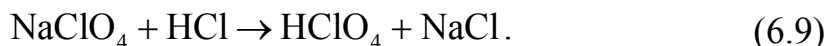
2. При *электросинтезе  $\text{NaClO}_4$  из  $\text{NaCl}$*  происходит последовательное окисление:  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$ .

Материал катода – Ni, нержавеющая сталь, графит.

## 6.2. Получение хлорной кислоты

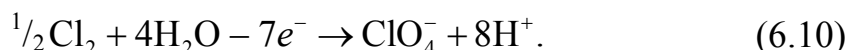
Хлорную кислоту получают химическим и электрохимическими способами.

1. *Химический способ* основан на действии  $\text{HCl}_{\text{конц}}$  на твердый  $\text{NaClO}_4$ :



2. *Электрохимические способы:*

– *анодное окисление  $\text{Cl}_2$  в  $\text{HClO}_4$ :*



Это многостадийная реакция, последнюю стадию на платиновом аноде можно описать уравнением (6.8).

Условия электролиза:

- аноды: Pt или ПТА;
- высокие анодные потенциалы: 2,8–3,0 В;
- электролит: 40%-ный раствор  $\text{HClO}_4$ ;
- выход по току зависит от температуры: при  $-20^\circ\text{C}$  составляет 80–85%;

– *электрохимическое окисление  $\text{HCl}$  на Pt-аноде* (фоновый электролит – 40%-ный раствор  $\text{HClO}_4$ ).

Суммарная анодная реакция:



Данная реакция не раскрывает механизм процесса и не позволяет выбрать оптимальные условия электролиза.

ВТ ( $\text{HClO}_4$ ) зависит от температуры, концентрации  $\text{HCl}$ , плотности тока. При  $i_a \approx 4 \text{ кА/м}^2$  ВТ ( $\text{HClO}_4$ ) = 40–50%.

Используют аноды с высоким перенапряжением выделения кислорода (Pt, ПТА).

Оптимальная концентрация HCl составляет 0,1 моль/л. При увеличении концентрации HCl начинает выделяться Cl<sub>2</sub>, при средних концентрациях образуется HClO<sub>3</sub>.

Для обеспечения высокого перенапряжения выделения хлора и кислорода необходима низкая температура (-25°C).

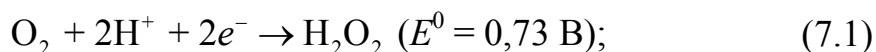
## 7. ПРОИЗВОДСТВО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ПЕРОКСОДИСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  – сильный окислитель; используется в технике, медицине, косметике, санитарии. Концентрированные растворы находят применение в ракетной технике в качестве окислителя жидкого ракетного топлива.

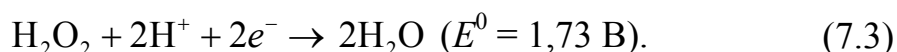
Промышленное электрохимическое получение  $\text{H}_2\text{O}_2$  основано на анодном окислении  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на Pt-аноде до надсерной (пероксодисерной) кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с последующим ее гидролизом и отгонкой образующейся  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Практически вся  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и большая часть пероксодисульфатов, получаемых электрохимическим методом, перерабатываются в  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 7.1. Непосредственное электрохимическое получение пероксида водорода

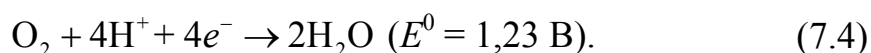
Образование пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  возможно в кислой среде как на катоде, так и на аноде:



Однако образующийся на катоде пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  восстанавливается далее по реакции:



Суммарная реакция на катоде:



Таким образом, наиболее электроотрицательным стандартным потенциалом обладает реакция образования пероксида водорода (7.1). Следовательно, реакция (7.1) будет протекать, если перенапряжение выделения кислорода (7.4) велико, а реакция (7.3) будет сильно заторможена. Увеличить скорость реакции (7.1) можно, повысив концентрацию растворенного  $\text{O}_2$  путем увеличения давления в газовой фазе. Но вместе с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  скорость ее восстановления до  $\text{H}_2\text{O}$  (реакция (7.3)) тоже возрастает. Поэтому можно получить лишь разбавленные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Получение значительных количеств  $\text{H}_2\text{O}_2$  на аноде по реакции (7.2) или для щелочной среды по реакции



не удастся. Это, по-видимому, связано с интенсивным каталитическим разложением  $\text{H}_2\text{O}_2$  на Pt-аноде. В контакте с Pt-анодом значительно устойчивее производные  $\text{H}_2\text{O}_2$ , такие как пероксодисерная (надсерная) кислота или персульфат аммония. Поэтому электролизом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получают надсерную кислоту  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , затем ее разлагают с получением  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 7.2. Электрохимическое получение пероксодисерной кислоты

Для электрохимического окисления серной кислоты до пероксодисерной предложено несколько механизмов.

1. Прямое окисление сульфат-ионов:

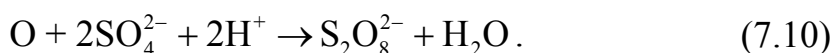


Суммарная реакция:

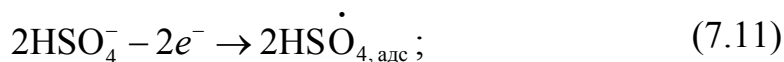


Применяются концентрированные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , низкие температуры и высокая анодная плотность тока.

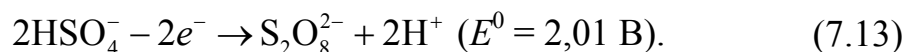
2. Возможно вторичное образование кислоты за счет окисления  $\text{SO}_4^{2-}$  атомарным кислородом:



3. Наиболее вероятной схемой образования  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  является следующая:



Суммарная анодная реакция:

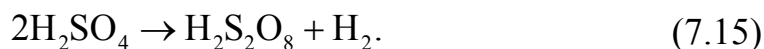


В разбавленных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  диссоциирует в основном с образованием  $\text{SO}_4^{2-}$ , поэтому используют концентрированные растворы, где образуется  $\text{HSO}_4^-$ .

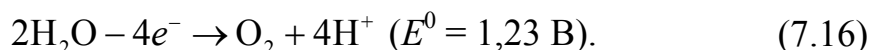
Катодный процесс:



Суммарный процесс:



Побочный анодный процесс – выделение  $\text{O}_2$ :



Для подавления процесса выделения кислорода следует вести электролиз концентрированных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которых максимально снижена активность  $\text{H}_2\text{O}$  и равновесный потенциал выделения кислорода сдвинут в электроположительную сторону, а также выбрать анодный материал с высоким перенапряжением выделения кислорода. Таким материалом является Pt. В концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на Pt образуются фазовые оксиды.

**Условия получения  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :**

- высокая концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 510–800 г/л;
- низкая температура: 16–18°C;
- высокая  $i_a$ : 5–10 кА/м<sup>2</sup>;
- анод с высоким перенапряжением выделения кислорода;
- наличие диафрагмы, т. к. на катоде  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  легко восстанавливается;

- $i_k = 0,5\text{--}0,6$  кА/м<sup>2</sup>.

Анодные материалы:

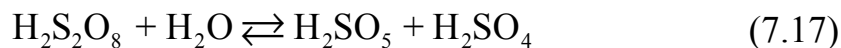
- 1) Pt в виде листов, фольги, сетки;
- 2) ПТА;
- 3) сплавы Pt–Ti, содержащие 1–8% Pt. С увеличением содержания Pt в сплаве выход по току уменьшается;
- 4) аноды на основе  $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ .

Катодные материалы:

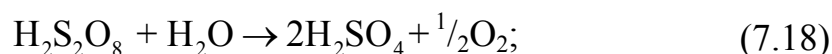
- 1) графит (используют в промышленности);
- 2) коррозионно-стойкие CrC и WC, на которых перенапряжение выделения водорода ниже, чем на графите.

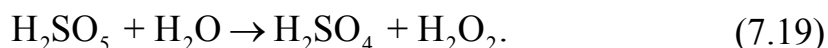
**Побочные процессы при получении  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .**

Гидролиз  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в объеме раствора:



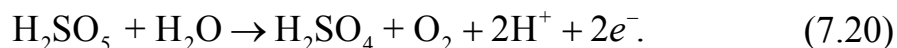
и



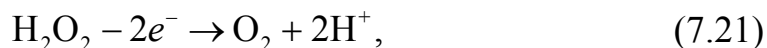


Скорость реакции (7.18) незначительна.

Образующаяся по реакции (7.17) мононадсерная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , или кислота Каро, может окисляться на аноде при более отрицательном потенциале, чем серная:



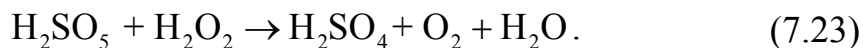
Окисление пероксида водорода возможно и на аноде:



и каталитически при контакте с Pt-анодом:



В объеме раствора наблюдается взаимодействие продуктов:



Таким образом, в побочных реакциях, связанных с потерей активного кислорода, участвуют продукты гидролиза  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Поэтому целесообразно проводить электролиз в малом объеме электролита и с высокой скоростью выводить его из электролизера, т. е. применять высокие объемные плотности тока (150–300 А/л).

Скорость побочных реакций возрастает с увеличением температуры, поэтому температура анолита 16–18°C.

**Влияние добавок.** Выход по току  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  зависит от присутствия в растворе анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ .

Эти анионы смещают анодный потенциал на Pt в положительную сторону, селективно влияя на реакцию выделения кислорода. Это увеличивает выход по току  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  на 8%.

На иридиевых и родиевых анодах введение в электролит добавки увеличивает перенапряжение выделения кислорода и скорость образования  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Например, на Ir в присутствии  $\text{Cl}^-$  скорость образования  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  увеличивается в 15 раз, а скорость выделения  $\text{O}_2$  уменьшается в 6 раз.

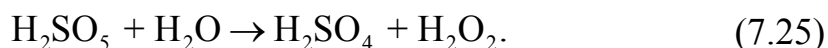
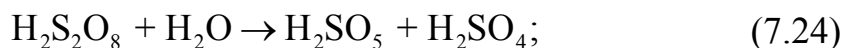
Механизм действия  $\text{Cl}^-$ : разряжаясь, анионы  $\text{Cl}^-$  включаются в поверхностный слой электрода, что улучшает адсорбционные свойства Ir и Rh и повышает концентрацию радикалов  $\text{HSO}_4^\cdot$  на поверхности. Это способствует протеканию синтеза кислоты по механизму (3).

**Условия электролиза.** Так как для анолита необходима  $T = 15\text{--}17^\circ\text{C}$ , в промышленности используют охлаждаемые электроды.

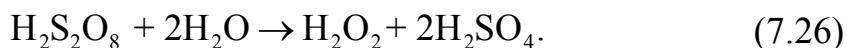
- анод: коробчатого сечения, полый внутри (для охлаждения);
- катод: из графитовых блоков с внутренними каналами для охлаждения;
- $T = 20^\circ\text{C}$ ;
- $i_a = 4\text{--}6 \text{ кА/м}^2$ ;
- $i_k = 0,5\text{--}0,6 \text{ кА/м}^2$  (чтобы не рос ВТ ( $\text{H}_2$ ) и не увеличивалось напряжение на электролизере);
- $i_{об} = 120\text{--}200 \text{ кА/м}^3$ ;
- $U = 4 \text{ В}$ ;
- ВТ ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) = 80%;
- расход Pt: 4–8 г/т 100%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- диафрагма: керамика или винипласт.

При циркуляции раствор сначала проходит через все катодные камеры, а затем анодные, чтобы была максимальная концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в католите.

**Разложение  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .** Разложение  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и выделение  $\text{H}_2\text{O}_2$  осуществляют нагреванием раствора:



Суммарная реакция:



Для предотвращения дальнейшего разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  процесс ведут с максимальной скоростью и быстрым удалением паров  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Применение вакуума ( $P = 110\text{--}140 \text{ мм рт. ст.}$ ) позволяет вести процесс при более низкой температуре ( $T = 60^\circ\text{C}$ ) и уменьшить потерю активного кислорода.

Пары  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  отделяются на сепараторе от раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конденсируются в виде 30%-ного раствора в фарфоровых колоннах. Конденсацию ведут ступенчато в трех колоннах.

Раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) может подвергаться дальнейшему концентрированию, которое осуществляется перегонкой в специальных ректификационных аппаратах при  $66\text{--}77^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 66 мм рт. ст.

Для повышения стойкости  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

- 1) в растворы добавляют стабилизирующие вещества: 0,5 г/л  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и 0,4 г/л салициловой кислоты;
- 2) обеспечивают чистоту  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

3) подбирают материал для хранения – Al.

Производство  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно вести и из персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

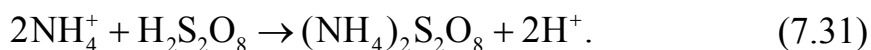
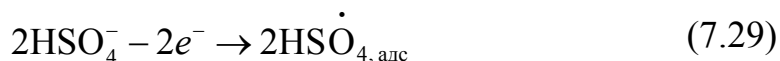
### 7.3. Электролитическое получение персульфата аммония

Персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  значительно устойчивее  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , поэтому электролиз растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$  будет протекать легче, чем электролиз  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

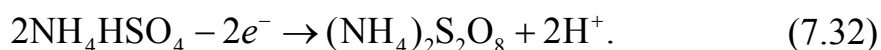
В концентрированном растворе  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  диссоциация идет по схеме:



Анодный процесс:



Суммарная реакция:



Катодный процесс:



Побочные процессы протекают в меньшей степени, чем в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Процесс электрохимического получения  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  имеет следующие достоинства по сравнению с электролизом раствора серной кислоты.

1. Снижена агрессивность раствора, т. к. уменьшается концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Ниже степень гидролиза  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , что дает возможность вести процесс при высоких температурах.

3.  $i_{06}$  в 2–3 раза ниже.

4. Вт ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) выше и достигает примерно 95–96%.



Состав электролита:

–  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 600 г/л;

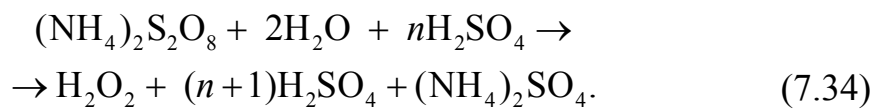
–  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 100 г/л;

–  $\text{HF}$ : 60 г/л.

$T = 20^\circ\text{C}$ .

$i = 2 \text{ кА/см}^2$ .

Процесс гидролиза персульфата аммония протекает по следующей реакции:



Гидролиз персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ведут при  $105\text{--}115^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 500 мм рт. ст.

## 8. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Диоксид марганца  $MnO_2$  обладает хорошими окислительными, каталитическими, адсорбционными свойствами. Он используется в химических источниках тока (ХИТ), в органическом синтезе, в пропаногазах (окисление  $CO_2$ ).

Известны  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -модификации (различны размеры, форма, взаимное расположение кристаллов, тип кристаллической решетки).

В ХИТ используется  $\gamma$ - $MnO_2$  – марка ЭДМ-2 – наиболее активный  $MnO_2$ .

В связи с истощением природного получают искусственный диоксид марганца марок: ХДМ; ЭДМ-1; ЭДМ-2 (активнее природного). ЭДМ-2 содержит хемосорбированную воду.

Сырьем для получения диоксида марганца являются пиролюзит (содержит до 95%  $MnO_2$ ) и родохрозит ( $MnCO_3$ ).

*Химический способ* получения включает следующие стадии:

- а) обжиг природного пиролюзита с получением  $Mn_2O_3$ ;
- б) обработка  $Mn_2O_3$  серной кислотой:

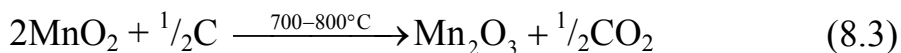


*Электрохимический способ* позволяет получить ЭДМ-1 и ЭДМ-2.

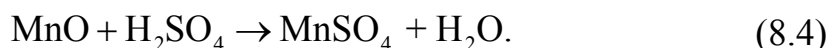
ЭДМ-1 – мелкодисперсный  $MnO_2$  с размером частиц 1–2 мкм; хороший катализатор, окислитель, адсорбент.

ЭДМ-2 – крупнокристаллический  $\gamma$ - $MnO_2$ ; хороший деполяризатор ХИТ.

Электролизу подвергают  $MnSO_4$ , который получают обжигом  $MnO_2$ :

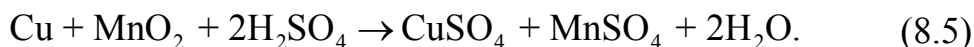


с последующим растворением:



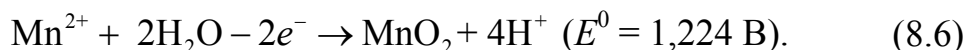
Для проведения электролиза раствора  $MnSO_4$  необходима очистка от примесей ионов меди и железа. Присутствие  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  (0,05 г/л) уменьшает выход по току  $MnO_2$  на 30–49%, т. к. катионы металлов участвуют в побочных реакциях на электродах. Ионы ме-

ди могут восстанавливаться на катоде с образованием мелкодисперсной меди, которая, спадая с катода, взаимодействует с  $\text{MnO}_2$ , восстанавливая его:



От ионов  $\text{Fe}^{2+}$  избавляются окислением до  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  осаждают в виде  $\text{CuS}$  ( $\text{Cu}^{2+} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} + 2\text{Na}^+$ ).

На аноде протекает окисление ионов марганца:



Побочной реакцией является выделение кислорода.

На катоде выделяется водород:

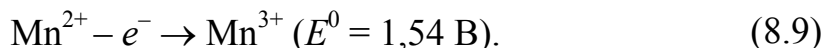


Суммарная реакция:



#### ***Механизм анодного процесса.***

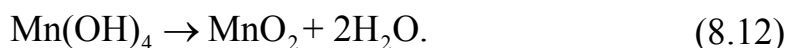
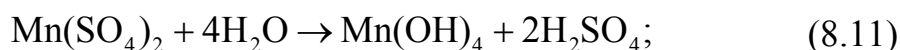
Первая стадия (в *сильнокислых растворах*):



Затем идет окисление  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Mn}$  (IV), а также возможна реакция диспропорционирования (реакция гидролиза, протекающая медленно в объеме электролита):



В *слабокислой среде* на аноде получается  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ , затем:



Для получения крупнокристаллического ЭДМ-2 требуется наличие малой концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что увеличивает скорость гидролиза  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  и способствует осаждению  $\text{MnO}_2$  непосредственно на аноде.

С увеличением концентрации  $\text{MnSO}_4$  потенциал окисления  $\text{Mn}^{2+}$  снижается, выход по току увеличивается. Активность получаемого  $\text{MnO}_2$  увеличивается при увеличении концентрации  $\text{MnSO}_4$  до 200 г/л, а затем не меняется. В электролитах концентрация  $\text{MnSO}_4$  100–150 г/л.

Для получения диоксида марганца можно использовать хлоридные электролиты, но при этом увеличивается коррозия оборудования.

**Влияние концентрации серной кислоты.** При больших концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  увеличивается анодный потенциал выделения  $\text{MnO}_2$ , облегчается восстановление на катоде  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ , и выход по току  $\text{MnO}_2$  уменьшается. Помимо этого, образуется  $\alpha$ -ЭДМ (увеличивается количество хемосорбированной воды); качество порошка ухудшается. Это можно уменьшить, увеличивая температуру электролита.

При больших концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  усиливается коррозия Pt-анода или пассивация Ti-анода.

При малых концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Mn}^{2+}$  окисляется хуже, в ЭДМ много низших оксидов, увеличивается количество  $\beta$ -ЭДМ.

Оптимальная концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20–50 г/л.

**Плотность тока.** Целесообразно вести электролиз при высоких анодных плотностях тока, но при этом возможно образование менее активного  $\beta$ -ЭДМ.

При  $i_a = 0,1$  кА/м<sup>2</sup> образуется  $\gamma$ -ЭДМ; выход по току высокий.

**Условия электролиза.**

ЭДМ-1 (мелкокристаллический, 1–2 мкм) образуется в объеме раствора.

- 300–350 г/л  $\text{MnSO}_4$ ;
- 180–200 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- $i_a = 0,75$  кА/м<sup>2</sup> (с увеличением  $i_a$  образуется  $\beta$ -модификация);
- $T = 20$ – $25$  °С;
- ВТ = 80–85%.

Аноды: Pb (желательно охлаждать для избежания образования пассивной пленки из  $\text{MnO}_2$ ).

Электролиз прекращают при концентрации  $\text{MnSO}_4$  50–60 г/л и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  350–450 г/л.

ЭДМ-2 (крупнокристаллический) получают непосредственно на аноде.

- 100 г/л  $\text{MnSO}_4$ ;
- 10 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- $i_a = 0,15$  кА/м<sup>2</sup> ( $\gamma$ -модификация);
- $T = 90$ – $94$  °С;
- ВТ = 94–98%.

Аноды:

1. Pb – плохое сцепление PbO<sub>2</sub> со свинцом, загрязняет получаемый MnO<sub>2</sub>.

2. Графит – одноразовые, перерабатываются вместе с MnO<sub>2</sub>.

3. Ti – с их поверхности MnO<sub>2</sub> легко снимается. Но Ti-аноды пассивируются. Для уменьшения пассивации Ti-аноды предварительно катодно поляризуют или обрабатывают 0,5–5,0%-ным раствором HF, чередуя постоянный и переменный ток.

Титановый анод покрывают сплавом Ti–Mn, что сохраняет проводимость и стойкость поверхности.

Катоды: графит, Pb. На графите затруднен процесс восстановления Mn<sup>4+</sup> в Mn<sup>2+</sup>.

## 9. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  используется как окислитель в органическом синтезе, в фотографии, медицине.

Существует два промышленных метода производства  $\text{KMnO}_4$ : комбинированный (полуэлектрохимический) и электрохимический.

### *Комбинированный метод.*

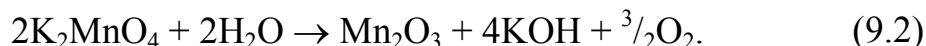
Исходным сырьем является природный пиролюзит высокого качества (с содержанием  $\text{MnO}_2$  до 84%).

1. Окисление  $\text{MnO}_2$  в присутствии  $\text{KOH}$ :

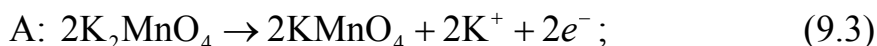


Требуется печь с внутренним обогревом. Обогрев ведут сжиганием водорода воздухом. При этом не образуется  $\text{CO}_2$  и не происходит карбонизация щелочи. Чем выше концентрация щелочи, тем сильнее протекает окисление.

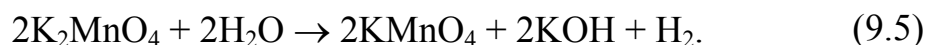
Температура 250–270°C, если температура выше 300°C, то протекает следующий процесс:



2. Электрохимическое окисление манганата:



Суммарная реакция:



*Условия электролиза.* Используются электролизеры периодического действия. Анод – никелированная сталь Ст3 или нержавеющая сталь X18H10T; катод – Ст3 с чехлами из стеклоткани;  $i_a = 0,08\text{--}0,09 \text{ кА/м}^2$  (в зависимости от эффективности перемешивания электролита). Состав электролита представлен в таблице.

Состав электролита

Компонент электролита	Исходная концентрация, г/л	Конечная концентрация, г/л	Примечание
1	2	3	4
$\text{K}_2\text{MnO}_4$	115–140	15–25	–
$\text{KMnO}_4$	до 30	100–125	Часть выкристаллизовывается

1	2	3	4
КОН	70–90	95–120	Нежелательно увеличение $C_{\text{кон}}$
$K_2CO_3$	до 40	до 40	–
$MnO_2$	до 15	до 15	–

В объеме электролита протекает побочная реакция (при высоких  $C_{\text{кон}}$ ):



Температура 50–60°C. При увеличении температуры напряжение на электролизере уменьшается ( $\eta_{H_2} \downarrow$ ;  $\alpha \uparrow$ ); повышается растворимость  $K_2MnO_4$ . ВТ ( $KMnO_4$ ) = 83%,  $i_k = 700–800 \text{ А/м}^2$  (площадь катодов маленькая для предотвращения катодного восстановления  $MnO_4^-$ ).

**Электрохимический метод производства  $KMnO_4$ .**

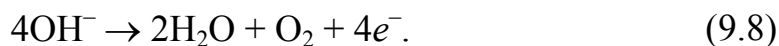
$KMnO_4$  получают в одну стадию.

Реакции на электродах.

Анод (электрохимическое растворение Mn из сплава ферромарганца):



Побочный процесс на аноде:



Катод:



Суммарный процесс:



*Условия электролиза:*

- анод – ферромарганец: 78% Mn,  $\approx 13\%$  Fe (чем меньше Fe, тем лучше растворяется анод, тем меньше его пассивация); 6–7% C; 1,25% Si;
- $i_a = 1,5–4,5 \text{ кА/м}^2$ ;
- ВТ ( $KMnO_4$ ) = 50%;
- электролит: 17–25% КОН;
- $T = 15–30^\circ\text{C}$  (при этой температуре  $KMnO_4$  кристаллизуется из раствора с достаточной скоростью). При увеличении температуры выход по току  $KMnO_4$  уменьшается из-за пассивации анода (образующийся  $Mn(OH)_2$  пассивирует анод) и разложения продукта электролиза  $KMnO_4$ ;

- перемешивание уменьшает пассивацию анода;
- используется биполярный электролизер из фторопласта с насыпным анодом (кусочки сплава размером 50–100 мм); раствор циркулирует за счет выделяющихся газов. Процесс можно проводить непрерывно и автоматизировать.

Электрохимический метод позволяет экономить производственную площадь по сравнению с комбинированным методом.

Часть раствора периодически отбирают для каустификации:



Концентрация  $\text{K}_2\text{CO}_3$  уменьшается до 20 г/л.



## 10. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Электросинтез органических соединений обладает целым рядом технологических особенностей.

1. Необходим подбор растворителя в качестве электропроводящей среды, т. к. органические молекулы чаще всего не диссоциируют на ионы при растворении и не участвуют в переносе тока. Растворитель должен быть устойчив в области рабочих потенциалов.

2. Невысокая удельная электропроводность органических электролитов обычно приводит к повышению напряжения на электролизере до 8–10 В, разогреву электролита и, как следствие, к поиску способов поддержания теплового баланса.

3. Требуется диафрагма для предотвращения протекания побочных электродных реакций, что также увеличивает напряжение на электролизере.

Таким образом, удельный расход электроэнергии ( $W_m$ ) при электролизе органических соединений в 2–3 раза выше, чем при синтезе неорганических веществ.

Процессы электролиза органических веществ отличаются высокой селективностью и небольшим количеством побочных процессов, но при их промышленном внедрении приходится использовать дополнительные химические операции для выделения продуктов электролиза и регенерации электролита.

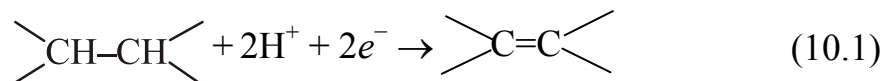
Реакции электрохимического синтеза конкурентны с химическими процессами при получении более сложных органических соединений из простых и доступных, например при анодной или катодной димеризации.

### 10.1. Процессы электрохимического восстановления органических соединений

Катодные процессы электрохимического восстановления органических соединений обычно связаны с присоединением  $H_2$  по кратным связям или с замещением электроотрицательных функциональных групп органических молекул на водород.

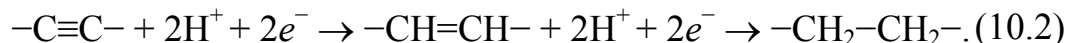
Рассмотрим конкретные примеры.

1. Органические соединения с изолированными этиленовыми связями (находятся не при функциональных группах  $-CN$ ,  $-COOH$  и др.) восстанавливаются до соответствующих предельных соединений:



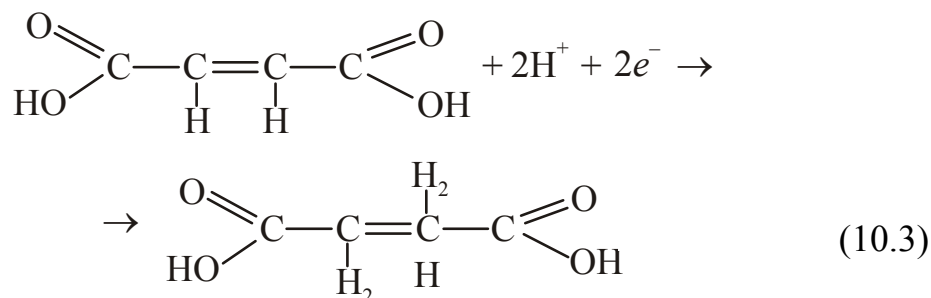
Катоды – металлы-катализаторы: Ni, Pt, Pd, Ru.

Ацетиленовые связи восстанавливаются ступенчато:

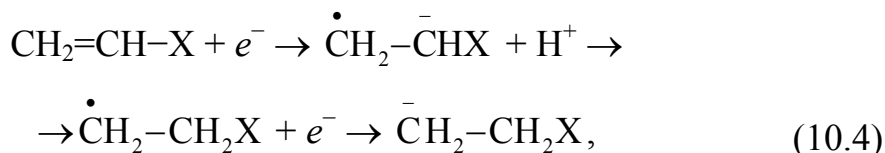


Используя различные электродные материалы, можно остановить процесс на нужной стадии. На губчатых Pt- или Pd-электродах процесс протекает до конца, а на медно-серебряном сплаве – до этиленовых связей.

Например, электровосстановление малеиновой кислоты в янтарную:



2. Соединения с активированными двойными связями в процессе электровосстановления образуют бимолекулярные продукты восстановления – гидродимеры. Процесс идет через образование органических ионов:



где X – электроноакцепторная группа:

$-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{OH} < -\text{CH}_3\text{CO} < -\text{COOCH}_3 < -\text{COOH} < -\text{CN}$  (в порядке возрастания электроноакцепторных свойств).

В зависимости от условий электролиза ион вступает в различные реакции:

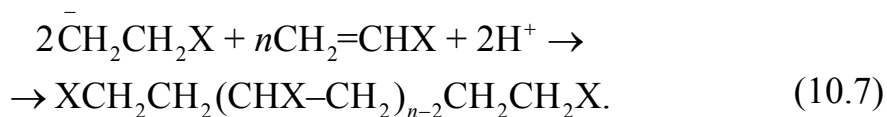
а) при избытке донора протонов и малой концентрации олефина (алкена):



б) при увеличении концентрации олефина (алкена) – образование димерного продукта:



в) при малой концентрации доноров протонов и высокой концентрации алкенов – ионная полимеризация:



Таким образом, изменяя концентрацию исходного вещества и протодонорную способность растворителя, можно вести процесс восстановления в нужном направлении.

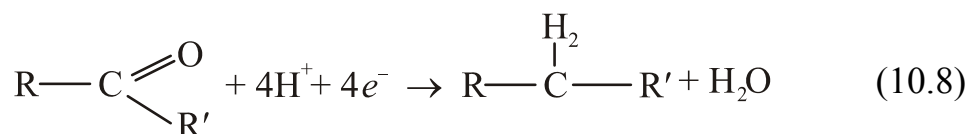
**Электровосстановление функциональных групп.**

1. *Карбонильная группа* в альдегидах и кетонах обладает достаточно выраженной полярностью благодаря смещению электронной плотности в сторону атома кислорода, и углеродный атом несет частично положительный заряд.

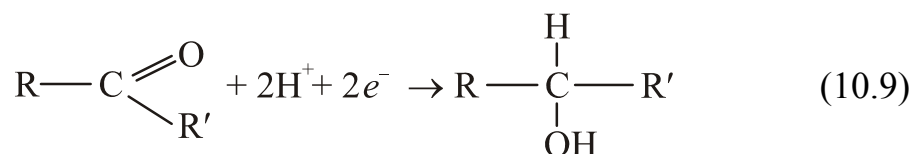
Адсорбция на поверхности катода протекает по углеродному атому, что и определяет характер электровосстановления альдегидов и кетонов. Кетоны в основном восстанавливаются на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода.

В зависимости от условий электролиза образуются четыре различных продукта:

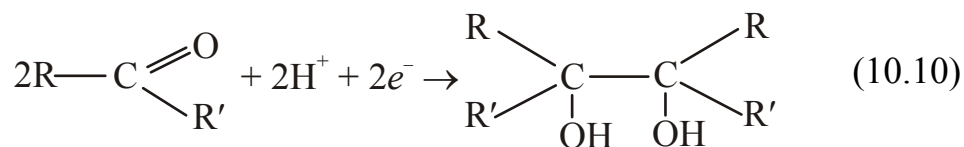
а) сильноокислые растворы:



б) слабоокислые и нейтральные растворы:



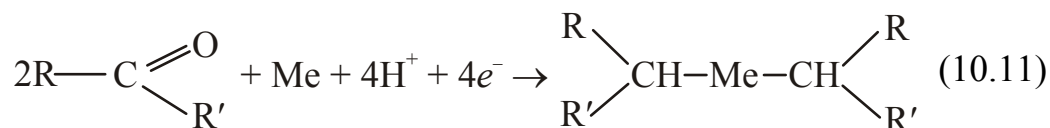
в) пинакон (бимолекулярный продукт):



Выход пинакона зависит от природы карбоновых соединений. Ароматические кетоны и альдегиды образуют пинаконы с высоким выходом по току.

Алифатические (нециклические) кетоны образуют пинаконы лишь в незначительных количествах, что связано с различным механизмом восстановления;

г) металлоорганическое соединение (при разрушении электрода):

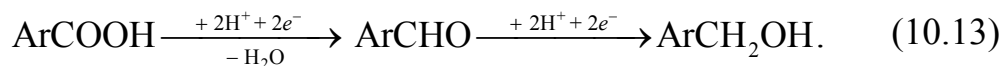


2. *Нитрилы* восстанавливаются до соответствующих аминов:



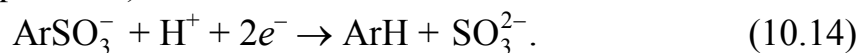
Среда нейтральная или щелочная; электроды – металлы с низким перенапряжением выделения водорода (губчатый Ni, Cu, платинированная Pt); низкие плотности тока.

3. *Карбоксильная группа* приобретает способность к электролитическому восстановлению только в том случае, если она примыкает к бензольному кольцу или к сильным электроноакцепторным группам:



Карбоксильная группа активированных карбоновых кислот восстанавливается только на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода (Hg, Pb, амальгамированная Cu). При восстановлении на металлах с низким перенапряжением выделения водорода протекает гидрирование бензольного кольца без изменения карбоксильной группы.

4. *Ароматические сульфокислоты* при восстановлении на катоде с высоким перенапряжением выделения водорода отщепляют *сульфогруппу* (десульфирование):



5. *Катодное отщепление галогена*:



Пример: восстановление  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  до  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Отщепление каждого атома хлора происходит при различных потенциалах, поэтому можно остановить процесс на стадии образования ди- или монохлоруксусной кислоты.

## 10.2. Производство адипонитрила

Адипонитрил  $\text{N}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{N}$  – полупродукт в синтезе полимерного волокна и полиуретановых смол.

В настоящее время основное количество адипонитрила получают химическим способом из адипиновой кислоты. Такой адипонитрил

содержит много примесей. Кроме того, сырье для его получения (бензол, циклогексан) ограничено.

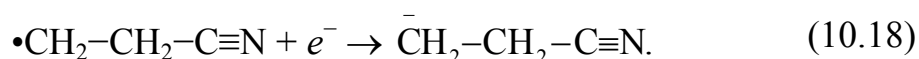
Электрохимический синтез основан на гидродимеризации акрилонитрила. Акрилонитрил получают каталитическим окислением смеси пропилена и  $\text{NH}_3$ :



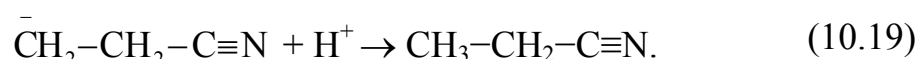
Механизм катодной димеризации акрилонитрила основан на восстановлении молекулы акрилонитрила на электродах из различных металлов в присутствии воды с образованием радикала и гидроксил-иона:



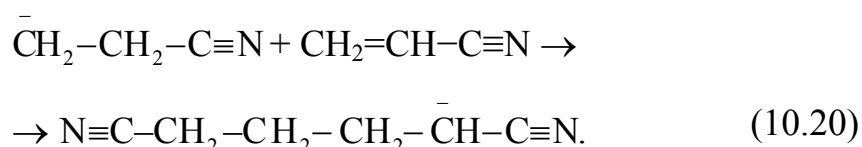
Далее радикал восстанавливается до аниона, который десорбируется с поверхности катода:



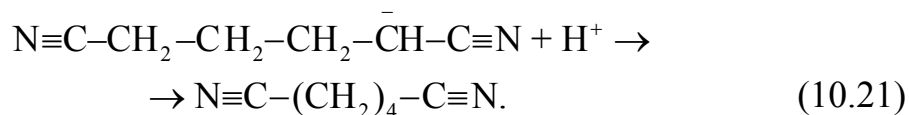
В кислотной среде анион протонируется с образованием нитрила:



При более высоких рН и высокой концентрации акрилонитрила анион взаимодействует с молекулой акрилонитрила, атакуя конец молекулы, поляризованный положительно в результате сопряжения двойной связи с электроотрицательной нитрильной группой, с образованием димерного аниона:



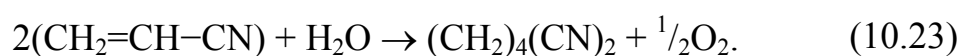
Анион легко протонируется водой, давая адипонитрил:



Анодный процесс:



Суммарная реакция в электролизере:



### **Условия электролиза.**

На катоде возможно протекание побочных процессов (выделение водорода), поэтому используют электрод с высоким перенапряжением выделения водорода (Pb и его сплавы);  $i_k = 3 \text{ кА/м}^2$ .

Электролит: 30–70%-ный водный раствор п-толуолсульфоната тетраэтиламмония (с высокой  $\alpha$ , растворимость акрилонитрила  $\geq 10\%$ ).

Электролизеры фильтр-прессного типа с токовой нагрузкой 2000 А,  $U \approx 10 \text{ В}$ .

Анод: сплав Pt–Ag, стойкий в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Катионообменная мембрана предотвращает окисление органических веществ на аноде, обеспечивает поддержание рН католита за счет миграции  $\text{H}^+$  из анодного пространства.

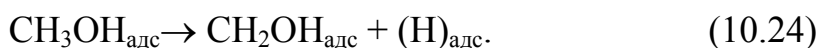
$T = 50^\circ\text{C}$ ; рН = 7.

### **10.3. Электрохимическое окисление органических веществ**

На поверхности нерастворимого анода окисление органических веществ может протекать по нескольким механизмам.

1. *Адсорбционный механизм* реализуется в области потенциалов, где отсутствуют оксидные слои на поверхности электрода. Имеет важное значение химическое взаимодействие адсорбированных органических частиц с поверхностью анода. Это приводит к изменению природы и строения органической молекулы, ее диссоциации на радикалы, которые хемосорбируются на электроде. Природа образующихся продуктов определяется их способностью десорбироваться с поверхности анода.

Например, окисление спиртов с замедленной химической стадией ( $E$  до 0,46 В):



Лимитирующая стадия – дегидрогенизация с образованием  $(\text{H})_{\text{адс}}$ .

При увеличении анодного потенциала окисление осуществляется гидроксильными радикалами:

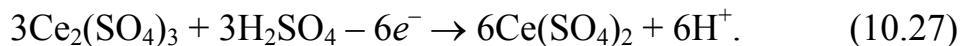


Кроме прямого электрохимического окисления органических соединений возможно окисление различных промежуточных соединений, образующихся на аноде в процессе разряда  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ .

2. Если процесс окисления органического вещества лимитируется стадией переноса электрона, то такой процесс можно ускорить введением в раствор катализаторов-переносчиков (ионов ме-

таллов и неметаллов переменной валентности: соли Cr, Mn, Ce на анодах из Pt и Pb). Эти соединения служат как бы мостиком между поверхностью анода и органическим веществом, облегчая разряд электронов.

Пример: окисление антрацена в антрахинон:

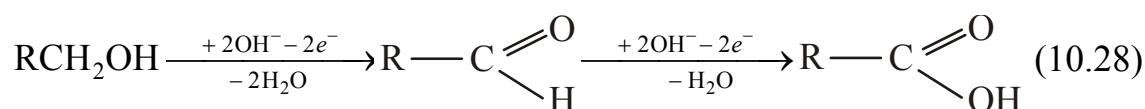


Можно подобрать условия, при которых выход антрахинона превышает 90%.

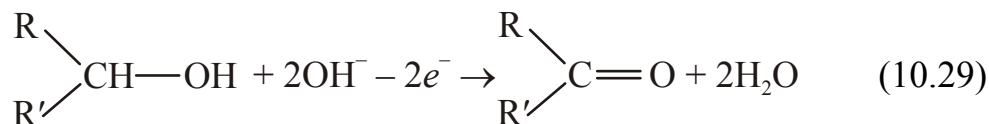
Рассмотрим примеры электрохимического окисления органических веществ.

### 1. Окисление спиртов:

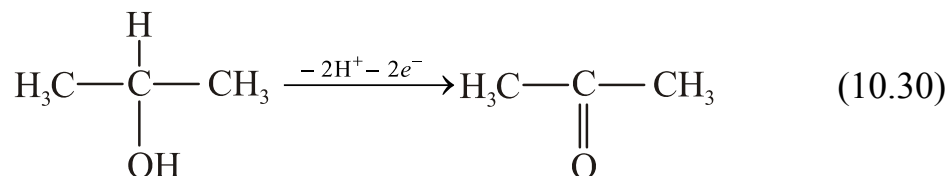
– первичных:



– вторичных:



Например, получение ацетона:

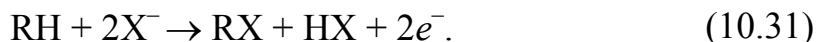


Аноды: PbO<sub>2</sub> (сернокислая среда), Pt, Ni, оксид Ni (щелочная среда). Электролит – раствор NaClO<sub>4</sub>.

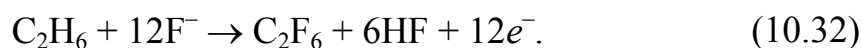
Ацетон используется как растворитель в производстве лаков, взрывчатых и лекарственных веществ, для синтеза органических химических продуктов.

### 2. Анодное замещение и присоединение.

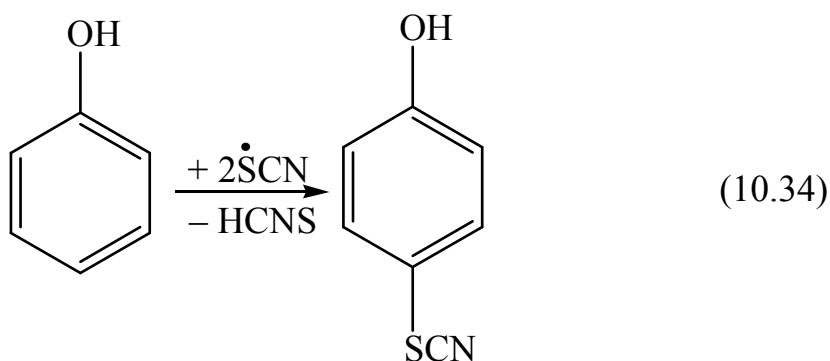
В общем виде реакция анодного замещения выражается уравнением:



*Реакции галогенирования.* Практическое значение имеет только фторирование, которое осуществляется электролизом органического вещества во фтористом водороде:

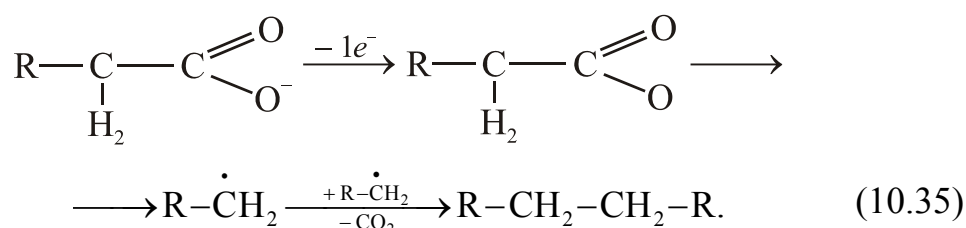


Реакция роданирования протекает в растворе роданистого калия, образуется родафенол:

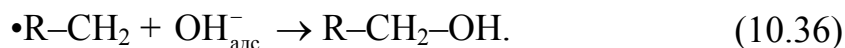


### 3. Электрохимическое окисление карбоновых кислот.

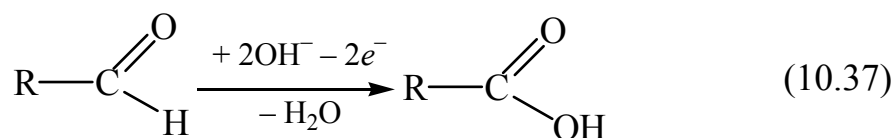
Это важный метод получения ряда органических продуктов с двумя функциональными группами:



Проведение данного процесса требует анодов с высоким перенапряжением выделения кислорода, т. к. процесс протекает при высоких анодных потенциалах. Эту реакцию называют анодной конденсацией типа Кольбе. Радикалы  $\cdot\text{R}-\text{CH}_2$  обладают высокой реакционной способностью и могут участвовать в разнообразных синтезах. В водно-щелочных растворах эти радикалы взаимодействуют с  $\text{OH}_{\text{адс}}^-$  (на аноде) и образуют спирты:



### 4. Окисление альдегидов до кислот.



Окисление проводится на анодах из платины, ПТА, диоксида свинца.

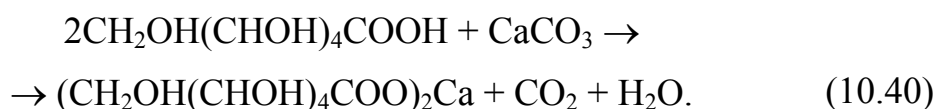
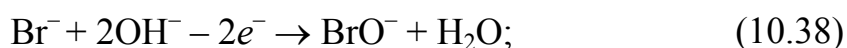


#### 10.4. Синтез глюконата кальция

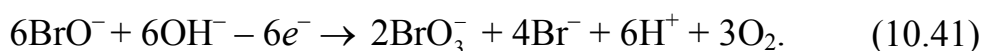
Глюконат кальция является лекарственным препаратом, используется при гипокальциемии, аллергических заболеваниях, повышенной проницаемости сосудов и отравлении некоторыми органическими веществами; при кровотечениях.

Аноды: пирографит, графит;  $i_a = 0,05 \text{ A/cm}^2$ .

Состав электролита: бромиды, при окислении которых образуется переносчик гипобромит; глюкоза,  $\text{CaCO}_3$  (для связывания образующейся кислоты). Последовательность реакций при синтезе глюконата кальция:



Выход по току глюконата кальция зависит от концентрации бромида. Оптимальная концентрация  $\text{NaBr}$  15–20 г/л, т. к. при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{NaBr}$  возможно окисление  $\text{BrO}^-$  до  $\text{BrO}_3^-$ :



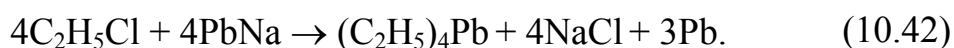
При концентрации бромида натрия меньше 10 г/л выход по току снижается вследствие уменьшения доли плотности тока на регенерацию переносчика.

Температура  $T = 40\text{--}50^\circ\text{C}$ . При увеличении температуры усиливается побочная анодная реакция, а при снижении температуры уменьшается растворимость глюконата.

#### 10.5. Электросинтез тетраэтилсвинца

Тетраэтилсвинец является антидетонатором, вводимым в моторные топлива для повышения октанового числа.

*Химический метод* получения тетраэтилсвинца основан на взаимодействии хлористого этила со сплавом  $\text{Pb}\text{--}\text{Na}$ :



Недостатки: большие потери  $\text{Pb}$  со шламом (приблизительно 75% от вводимого).

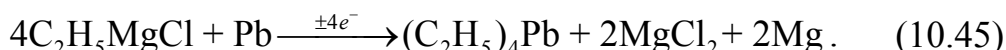
*Электрохимический способ* основан на электролизе раствора реактива Гриньяра со свинцовыми анодами.

*Первая стадия.* Получение раствора Гриньяра обработкой этилхлорида металлическим Mg:



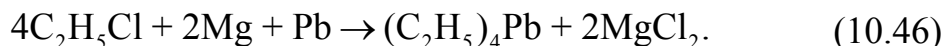
Растворитель – дибутиловый эфир диэтиленгликоля.

*Вторая стадия.* Раствор подвергают электролизу со свинцовыми анодами, которые растворяются:



Периодически добавляют хлористый этил. Образующийся Mg вновь образует реактив Гриньяра.

Суммарное уравнение:



Единственным отходом является  $\text{MgCl}_2$ , который используется в производстве Mg.

Используются электролизеры с насыпными анодами (Pb).

Катоды: стальные пластины (СтЗ). Поверхность катодов защищена сеткой из изолирующего материала толщиной 3–4 мм. Свободное пространство электролизера заполнено гранулами Pb, которые контактируют с корпусом и выполняют функцию растворимого анода.

Используют электролизеры высотой до 6 м, объемом 3–6 м<sup>3</sup>, с токовой нагрузкой 70 кА. При катодной плотности тока 50–100 А/м<sup>2</sup> удельные энергозатраты составляют 4–5 тыс. кВт · ч/т. Оптимальное соотношение электролита:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} = 0,9 : 1,0$ . Электропроводность раствора обусловлена частичной диссоциацией раствора Гриньяра.

## 10.6. Электрохимическое получение йодоформа

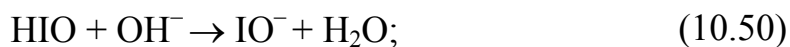
Йодоформ  $\text{CHI}_3$  – антисептик, используется в медицине как лекарственный препарат.

Электролит: нейтральный или слабощелочной водный раствор KI. Реакции на электродах:

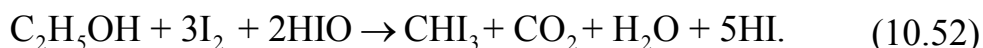




В растворе:

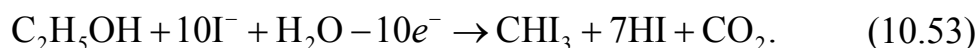


В присутствии спирта протекает следующая химическая реакция:

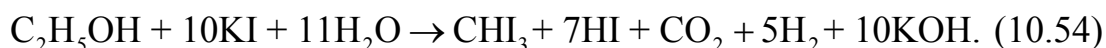


Выход по току увеличивается при повышении температуры и понижении анодной плотности тока. В качестве буферного раствора используется раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Суммарная анодная реакция (с учетом химических реакций):

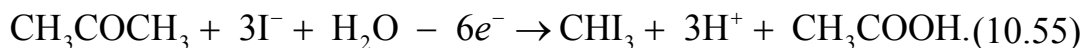


Суммарная реакция в электролизере:



Аноды: Pt, Ni, графит, нержавеющая сталь,  $\text{PbO}_2$ , ОРТА. При  $i_a = 2 \text{кА/м}^2$  и  $T = 60^\circ\text{C}$  выход по току составляет 70–80%.

Вместо этилового спирта можно использовать ацетон:



Недостаток: затруднена стабилизация pH.

Достоинство: затраты электричества меньше (6 F вместо 10 F).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фиошин, М. Я. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов / М. Я. Фиошин, М. Г. Смирнова. – М.: Химия, 1985. – 256 с.
2. Фиошин, М. Я. Электросинтез окислителей и восстановителей / М. Я. Фиошин, М. Г. Смирнова. – Л.: Химия, 1981. – 212 с.
3. Якименко, Л. М. Электрохимические процессы в химической промышленности: производство водорода, кислорода, хлора и щелочей / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
4. Томилов, А. П. Электрохимический синтез органических веществ / А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. – Л.: Химия, 1976. – 424 с.
5. Прикладная электрохимия: учебник / под ред. А. П. Томилова. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
6. Прикладная электрохимия: учебник / под ред. А. Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1974. – 536 с.
7. Прикладная электрохимия: учебник / под ред. Н. П. Кудрявцева. – М.: Химия, 1974. – 550 с.
8. Кулешов, Н. В. Разработка электрохимических систем с твердым полимерным электролитом / Н. В. Кулешов, В. Н. Фатеев, С. А. Григорьев // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2004. – № 10. – С. 85–89.
9. Фуллерены [Электронный ресурс] / Википедия. Свободная энциклопедия. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org>. – Дата доступа: 12.09.2010.
10. Графен позволит эффективно хранить водородное топливо [Электронный ресурс] / Наука, новости науки и техники в Большой Научной Библиотеке. – Режим доступа: <http://sci-lib.com>. – Дата доступа: 04.10.2010.
11. Материалы VI Международной конференции Ассоциации «РусХлор», 20–21 апреля 2010 г. [Электронный ресурс] / Ассоциация предприятий хлорной промышленности. – Режим доступа: <http://www.ruschlor.ru>. – Дата доступа: 20.12.2010.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ .....	4
1.1. Катодные материалы.....	4
1.1.1. Катодные материалы при электрохимическом восстановлении органических соединений.....	6
1.1.2. Изменение состояния поверхности катодов .....	8
1.1.3. Катоды – металлы с высоким перенапряжением выделения водорода .....	9
1.1.4. Катоды – металлы со средним перенапряжением выделения водорода.....	11
1.1.5. Катоды – металлы с низким перенапряжением выделения водорода .....	12
1.1.6. Углеродистые катоды .....	13
1.1.7. Газодиффузионные катоды .....	14
1.1.8. Катоды, ингибирующие электровосстановление анодных продуктов .....	14
1.2. Анодные материалы.....	16
1.2.1. Нерастворимые аноды .....	17
1.2.2. Аноды на основе платины и ее сплавов .....	18
1.2.3. Аноды на основе железа и никеля.....	19
1.2.4. Углеродсодержащие материалы.....	20
1.2.5. Аноды на основе оксидов металлов.....	21
1.3. Диафрагмы и мембраны .....	27
1.4. Электролиты .....	32
1.5. Растворители.....	33
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА.....	35
2.1. Применение и хранение водорода.....	35
2.2. Химические методы получения водорода .....	39
2.3. Получение водорода электролизом воды .....	41
2.4. Баланс напряжения на электролизере .....	43
2.5. Выход по току водорода.....	47
2.6. Конструкции электролизеров.....	48
2.7. Утечки тока .....	49
2.8. Электролиз воды под давлением .....	50
2.9. Новые направления в электрохимическом получении водорода .....	51

2.9.1. Интенсификация электрохимического получения водорода с твердополимерным электролитом.....	51
2.9.2. Высокотемпературные электролизеры.....	54
3. ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРА.....	56
3.1. Электрохимические способы получения хлора.....	56
3.2. Электролиз с твердым катодом.....	58
3.3. Электролиз с ртутным катодом.....	61
3.4. Метод с ионообменной мембраной.....	64
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ.....	73
5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАТОВ....	76
6. ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРХЛОРАТОВ.....	79
6.1. Получение перхлоратов.....	79
6.2. Получение хлорной кислоты.....	81
7. ПРОИЗВОДСТВО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ПЕРОКСОДИСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ.....	83
7.1. Непосредственное электрохимическое получение пероксида водорода.....	83
7.2. Электрохимическое получение пероксодисерной кислоты.....	84
7.3. Электролитическое получение персульфата аммония....	88
8. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ДИОКСИДА МАРГАНЦА.....	90
9. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ.....	94
10. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	97
10.1. Процессы электрохимического восстановления органических соединений.....	97
10.2. Производство адипонитрила.....	100
10.3. Электрохимическое окисление органических веществ.....	102
10.4. Синтез глюконата кальция.....	105
10.5. Электросинтез тетраэтилсвинца.....	105
10.6. Электрохимическое получение йодоформа.....	106
ЛИТЕРАТУРА.....	108

Учебное издание

**Иванова** Наталья Петровна  
**Великанова** Ирина Алексеевна  
**Кубрак** Павел Борисович

## **Электрохимический синтез**

Электронный конспект лекций

Редактор *О. А. Семенец*  
Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*  
Корректор *О. А. Семенец*

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.